

先端的粉体制御実現のための単一マイクロ粒子の
電荷量と付着力計測に関する研究

Study on measurement of charge and adhesion force
of single micro particle for advanced powder control

2020 年 2 月

山口 大地
Daichi YAMAGUCHI

先端的粉体制御実現のための単一マイクロ粒子の
電荷量と付着力計測に関する研究

Study on measurement of charge and adhesion force
of single micro particle for advanced powder control

2020 年 2 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

山口 大地
Daichi YAMAGUCHI

目次

第 1 章 緒言

- 1-1 研究の背景
- 1-2 電子写真プロセス
 - 1-2-1 電子写真プロセスの原理
 - 1-2-2 電子写真用トナー
 - 1-2-3 電子写真に関わるトナー特性計測技術と課題
- 1-3 MEMS ピンセットと関連する微小物把持デバイス
- 1-4 原子間力顕微鏡におけるコロイドプローブ法と課題
 - 1-4-1 フォースカーブ測定
 - 1-4-2 コロイドプローブ法による単一粒子計測と課題
 - 1-4-3 コロイドプローブ法の課題解決の試み
- 1-5 本研究の狙いと内容

第 2 章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子フォースカーブ計測システム

- 2-1 緒言
- 2-2 システム構成
- 2-3 ナノピンセットのバネ定数
- 2-4 計測原理
 - 2-4-1 鏡像力計測原理
 - 2-4-2 付着力計測原理
 - 2-4-3 帯電極性判別原理
- 2-5 評価試料
- 2-6 結果
 - 2-6-1 鏡像力計測結果
 - 2-6-2 付着力計測結果
 - 2-6-3 電荷極性判別結果
- 2-7 考察
 - 2-7-1 ナノピンセット把持による粒子電荷への影響について
 - 2-7-2 計測スループットについて
 - 2-7-3 計測感度・計測レンジについて
 - 2-7-4 適用可能なカンチレバーについて
- 2-8 まとめ

第 3 章 MEMS ピンセットを単一電荷量計測手法 - 電荷量算出のための解析モデル

- 3-1 緒言
- 3-2 電荷量算出のための解析モデル
- 3-3 結果と考察
- 3-4 まとめ

第 4 章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子接触試験法の開発と帯電性評価への応用

- 4-1 緒言
- 4-2 評価フローとシステム構成
 - 4-2-1 全体システム
 - 4-2-2 評価フロー
 - 4-2-2-1 粒子サンプリング
 - 4-2-2-2 接触帯電試験
 - 4-2-2-3 鏡像力計測
- 4-3 評価試料
- 4-4 結果と考察
 - 4-4-1 粒子把持状態でのナノピンセット接触検知機能の検証
 - 4-4-2 FIB 加工カンチレバーの力計測感度検証
 - 4-4-3 接触帯電量の外添剂量依存性
- 4-5 まとめ

第 5 章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子電荷量計測システムの in-situ 計測への応用

- 5-1 緒言
- 5-2 実験方法
- 5-3 結果と考察
- 5-4 まとめと今後の研究課題

第 6 章 MEMS ピンセットによる単一粒子電荷量計測技術と表面電位顕微鏡 (KFM) による応用解析 - トナー粒子表面上の電荷偏在化の研究

- 6-1 緒言
- 6-2 実験方法
- 6-3 結果と考察
- 6-4 まとめ

第 7 章 結言

第 1 章 緒言

1-1 研究の背景

レーザープリンターや MFP (Multi-Functional Printer), 医薬品, 食品製造など, 様々な工業技術において, 粉体は用いられている. これらの製品・製造分野において, 粒子の付着力や電荷量を適切に管理することは, 粉体のスムーズ, かつ, 安定したハンドリングにおいて, 極めて重要である. レーザープリンターや MFP では, トナー粒子と機械部品との間の付着力が印刷品質に大きく影響する⁽¹⁻¹⁾. 薬物錠剤, または, カプセル剤の製造においては, 粉末の高い付着力は凝集および不規則な粉末流動を引き起こし, それは個々の錠剤またはカプセル剤への均一な成分送達を妨げる可能性がある⁽¹⁻²⁾. 加工食品の製造においても, 粉末の凝集は生産効率を低下させる主要因である⁽¹⁻³⁾.

上記のように, 正確かつ安定したハンドリングに大きな影響を及ぼすため, 粒子の付着力と電荷量には, 複数の計測方法が存在する. 付着力の計測手法については, 遠心分離法^{(1-4), (1-5), (1-6), (1-7)}, 電界法^{(1-4), (1-5), (1-6)}, 振動法⁽¹⁻⁴⁾, また, 電荷量の計測手法については, ブローオフ法⁽¹⁻⁸⁾や E-SPART アナライザー⁽¹⁻⁹⁾が存在する. 一方で, これらの計測手法は, 一定量以上のマスとして付着力や電荷量を計測する手法である. より正確なハンドリングを実現するためには, ミクロなレベルで粉体挙動を理解する必要がある, 1 粒子レベルでの計測手法が求められる.

上記の背景の下, Ducker と Butt が, 1991 年に, それぞれ独立に提案した, コロイドプローブ法は, 単一粒子の付着力・電荷量測定が可能な手法である^{(1-10), (1-11)}. 原子間力顕微鏡 (AFM) のプローブであるカンチレバー先端にエポキシ樹脂により単一粒子を固定することで, 粒子に関わる相互作用を高精度に計測する手法である. IBM の Binnig らによって発表された原子間力顕微鏡⁽¹⁻¹²⁾について, その応用範囲を大きく広げた技術とも捉えられる. Ducker と Butt の発表以降, 今日に至るまで, 多くの研究者がコロイドプローブ法を用いた研究成果を発表し, 粉体や微粒子解析の発展に大きく貢献した.

一方で, コロイドプローブ法は, 複雑な実験スキルを要求し, かつ, 計測スループットが非常に低いという課題が存在する⁽¹⁻¹³⁾. 具体的には, カンチレバー先端と, マイクロサイズの粒子の位置を合わせて, 粒子とカンチレバーとの間に十分な強度で固定し, かつ, 粒子全体を汚染させない適量のエポキシ接着剤を供給することは, 研究者に高度なスキルと実験時間を要求する. 原子間力顕微鏡自体も, その計測時間の長さが課題視されていたが, 原子間力顕微鏡自体の操作に加えて, プローブの準備にも長い時間を要することは, コロイドプローブ法の解決されるべき課題である.

更に, コロイドプローブ法の制約は, 複雑な実験スキルや低計測スループット以外にも存在する. カンチレバー先端にエポキシ接着剤で粒子を固定しなければならないため, 機械部品や電子部品に付着した粒子について, 付着力や電荷量を in-situ に計測することは困難である. 例えば, 電子写真プロセスにおいては, 非画像部に, トナー粒子が付着

する“地汚れ”と称される異常現象があるが⁽¹⁻¹⁴⁾，このような少量の“地汚れ”トナー粒子の付着力・電荷量を，コロイドプローブ法により，in-situ に計測することは困難である．

以上を踏まえて，本研究では，コロイドプローブ法の課題を解決する，すなわち，単一粒子の付着力・電荷量計測を高い生産性で実現する手法を提案する．具体的には，MEMS 駆動のマイクロピンセットで単一粒子を操作することにより，高スループットで単一粒子の付着力・電荷量計測を実現できることを示す．本手法により，機械部品に付着した粒子の，in-situ 計測が可能となり，例えば，電子写真プロセスの異常画像発生現象のメカニズムが明らかにできる．また，高スループット計測，かつ，単一粒子操作が可能なシステムという利点を活かして，単一粒子のトライボロジー評価方法を提案する．本研究で提案する手法は，粉体・粒子の挙動解析の可能性を大きく広げるものと考えられる．

以下のセクションでは，研究の背景の詳細を説明する．粒子の付着力・電荷量が大きく影響する粉体技術の一例として，電子写真プロセスの概要を説明した後，本研究で用いる微小物把持デバイスの関連技術とコロイドプローブ法を中心とした単一粒子計測技術の課題を記述する．最後に，本研究の内容と狙いについて述べる．

1-2 電子写真プロセス

複写機，レーザープリンターの画像形成技術である電子写真プロセスは，Chester Carlson によって，1938 年に発明された⁽¹⁻¹⁵⁾．特許出願の代理人であった Carlson が，文字や画像の複写技術として発明した電子写真は，長い年月をかけて発展してきた．1970 年代に複写機のパイロット商品が上市され，1980 年代後半には，カラー複写機が市場に登場している⁽¹⁻¹⁶⁾．その後も画像品質と印刷速度は向上し続け，2000 年代には，オフィスの事務機だけでなく，商用印刷に利用されるまで用途は拡大している⁽¹⁻¹⁷⁾．

1-2-1 電子写真プロセスの原理

電子写真の基本原則を説明する．電子写真は，感光体の静電潜像に応じて摩擦帯電させたミクロンオーダーの樹脂粉体であるトナーを，電界で移動させることで画像を形成するプロセスである．最終的に紙上の画像を形成するまでに，トナーはキャリア，感光体，中間転写ベルト，紙と移動する（図 1-1）．その詳細は以下の通りである．

- (1) 帯電プロセス(Charging)：感光体を一様に帯電させるプロセスである．コロナ放電を発生するコロナチャージャーやオゾン発生が少ない帯電ローラを用いることが多い．なお，感光体は，嘗ては，ベルト形状のものも用いられていたが，現在は，ドラム形状のものが大半である．
- (2) 露光プロセス (Exposure)：感光体表面に電氣的な像（静電潜像）を形成するプロセスである．最終的な紙上の画像に応じたパターンの静電潜像を，感光体上に形

成する。感光体は光導電性を有しているため、露光により、帯電プロセスで一様帯電させた感光体表面に静電潜像を形成できる。

- (3) 現像プロセス(Development)：摩擦帯電させたトナー粒子を感光体と対向する位置まで搬送させて、電界移動により、感光体の静電潜像にトナーを付着させるプロセスである。トナーの摩擦帯電には、トナーと逆極性の帯電系列の材料で表面コートされたキャリア粒子と混合攪拌する方式と、トナーと逆極性の帯電系列の樹脂ローラと摺擦させる方式がある。
- (4) 転写プロセス (Transfer)：主に、カラー画像を形成する際に、必要となるプロセスであり、感光体上のトナーを電界移動により樹脂ベルト（転写ベルト）に移動させ、更に、紙に移動させるプロセスである。カラー画像では、CMYK の 4 色のトナーについて、各々、感光体上のトナー像を形成するが、各トナー像を転写ベルト上に重ね合わせることで、カラー画像を形成する。感光体から転写ベルトへのトナー移動は 1 次転写と、転写ベルトから紙へのトナー移動は 2 次転写と称される。
- (5) 定着プロセス(Fusing)：紙上のトナー像を、熱と圧力により融着させ、固定させるプロセスである。

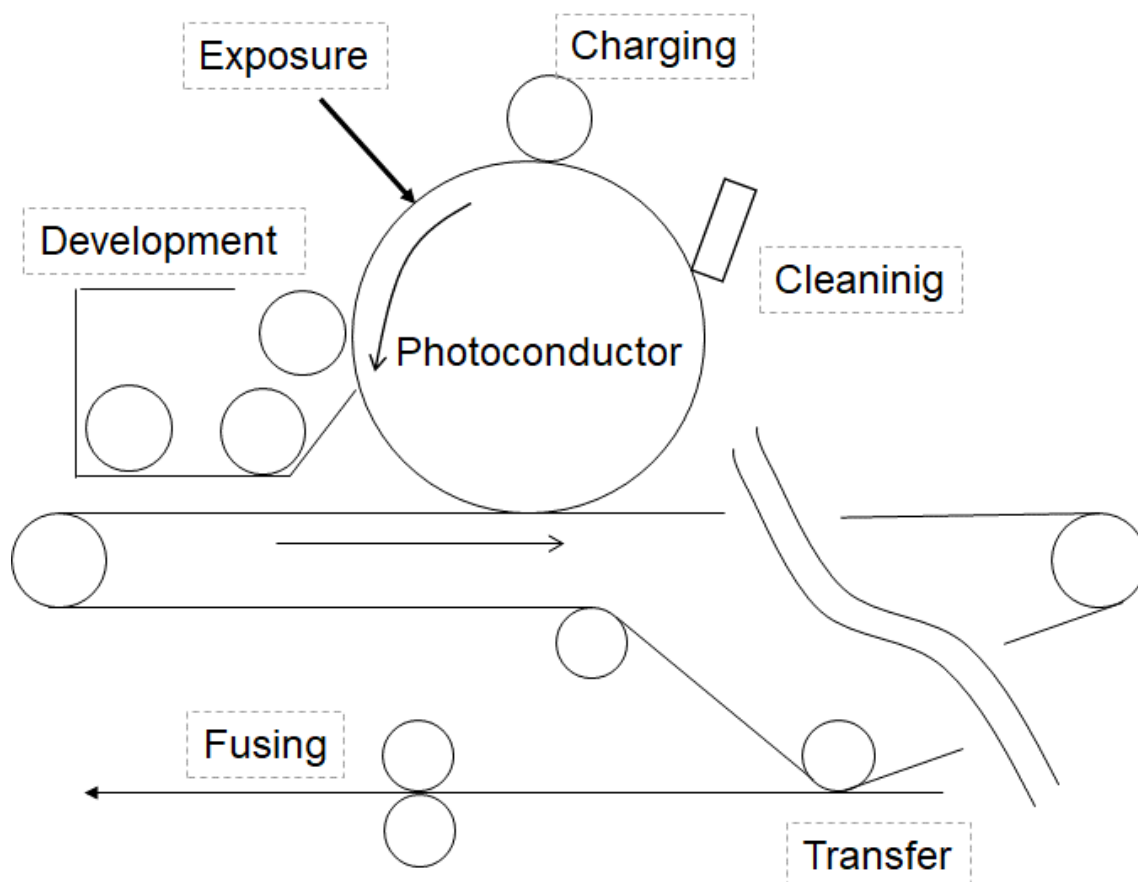


Fig. 1-1 Schematic diagram of electrophotography system.

1-2-2 電子写真用トナー

上記のプロセスを具現化させるため、電子写真用トナーは、図 1-2 に示すような、複数の材料から構成される、独自の機能性粉体として発展してきた^{(1-18), (1-19), (1-20)}。従来は、母体樹脂を粉砕して粉体を製造する粉砕方式により製造されていたが、近年では、高画質化の要請からトナーが小粒径化するにしたがい、粒径分布制御に有利な重合製法が多く用いられている。詳細は、製造メーカーに依存するが、その粒子径は $5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ のものが多く使用されている。

材料比率上、最も大きな割合を占める結着樹脂には、ブロッキング等の粉体特性、紙への定着特性から、ポリエステルやスチレンアクリル系樹脂が一般的に用いられている。上記のポリエステルやスチレンアクリル樹脂に、着色剤、粉体の帯電特性を調整するための帯電制御剤(Charge Control Agent, CCA と略されることが多い)、定着ローラに対する離型性を向上させるためのワックスが分散されている。

更に、数 μm という微小径の樹脂粒子であるトナーに、流動性を担保させるため、数十 nm の酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムがトナー表面に外添されている。これらの粒子は外添剤と称されるが、外添剤はトナーの流動性を改善するだけでなく、トナーの帯電性にも影響することが知られている。トナーの電荷量制御の為には、帯電制御剤だけではなく、外添剤、結着樹脂等も含めた、総合的な最適化が必要である。

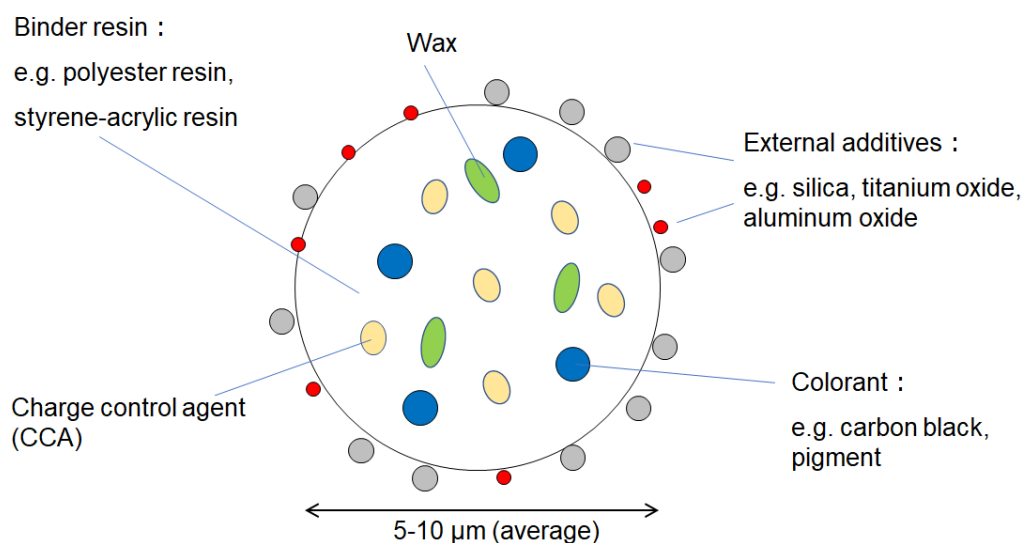


Fig. 1-2 Composition diagram of toner particle. Created based on references ^{(1-18), (1-19), (1-20)}.

1-2-3 電子写真に関わるトナー特性計測技術と課題

電子写真プロセスは、摩擦帯電させたトナーを、電界により移動させて画像を形成させるプロセスであるため、トナーの電荷量や付着力を正確に計測して、制御することは非常に重要である。

電荷量を計測する手法としては、ブローオフ法と E-SPART アナライザーが頻繁に用

いられる。ブローオフ法は、両端に金網を配した円筒形のファラデーケージに現像剤を入れ、金網を介して、高圧空気を注入することにより現像剤からトナーを脱離させた後に、現像剤中に残留した電荷量 Q をエレクトロメーターにより測定する手法である⁽¹⁻⁸⁾。現像剤中のトナー重量 M を、高圧空気注入前後（ブローオフ前後）の重量変化から求めることで、単位重量当りの電荷量 (Q/M) として計測値を得ることが可能である。比較的短時間で計測が可能であり、製品設計や品質管理で汎用的に用いられる。E-SPART アナライザーは、電場と音響場によるトナーの移動量を、レーザードップラー法で測定することでトナーの電荷量、粒子径を測定する手法である⁽¹⁻⁹⁾。分離したトナー 1 粒子ずつについて、電荷量、粒子径を計測でき、かつ、頻度分布として取得できるのが特徴である。トナーの帯電状態について、ブローオフ法よりも、詳細な情報が得られることから、設計からメカニズム解析まで、幅広く用いられる手法である。

付着力を計測する手法としては、遠心法（もしくは、遠心分離法）が主たる方法である。粉末を付着させたプレートを回転させ、遠心力で粉体が剥がれることを利用して付着力を計測する^{(1-4), (1-5), (1-6), (1-7)}。プレート表面の光学画像から、プレートからの粉体の分離を判断する。分離前の初期画像に対して、プレートの回転数を上げることによる粉体分離後の画像を比較することで、付着力の頻度分布が得られる。

上記の手法は、電荷量、付着力の計測技術ともに、いずれも一定量以上の集合体として評価する手法である。一方で、電子写真プロセスでは、これらの手法では計測できない、少量の異常トナーが発生する現象が存在する。例えば、非画像部にトナーが付着する地汚れと呼ばれる不具合が存在する。図 1-3 は、感光体上に、ハーフトーン画像を形成し、光学顕微鏡で撮像した結果であるが、本来、トナーが付着すべきでない非画像部にも、トナーが存在している様子がわかる。このような地汚れが発生する原因として、トナーの帯電不良や、非静電的付着力の増加が考えられるが、一定量以上の集合体としてトナーの特性を評価する上記の手法では、地汚れトナーの状態を直接計測することはできない。従来の原因解析のアプローチでは、現像条件を変えて、感光体上の一定量以上のトナーの平均帯電量、すなわち、狙い通りに画像部に付着したトナーも含めて計測し、原因解析をおこなう為、異常（地汚れ）発生に対して、感度の悪い評価とならざるを得ない。不具合を起こした異常トナーのみについて、選択的に特性評価を可能とする手法が望まれている。

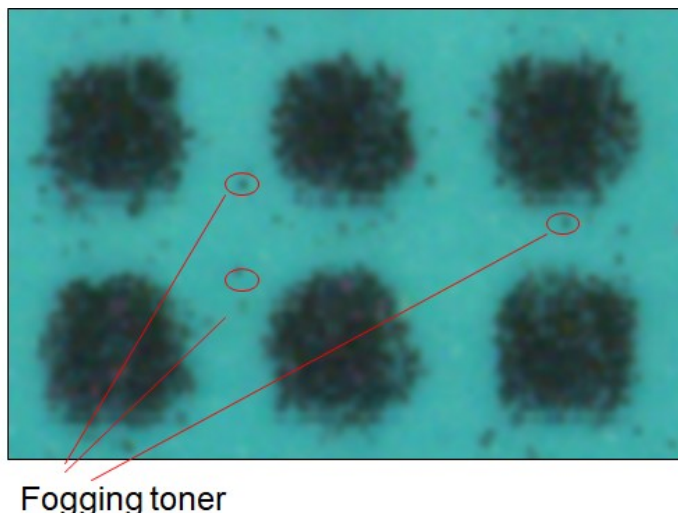


Fig. 1-3 Optical microscope image of fogging toners on photoconductor.

1-3 MEMS ピンセットと関連する微小物把持デバイス

単一粒子や細胞, DNA, MEMS 機械部品等のサンプリングツール, 更には, 構造体作製を目的として, 様々な微小物把持デバイスが研究されている⁽¹⁻²¹⁾. 主には, 2 本の微細なアームで機械的に把持するデバイスであり, MEMS ピンセット, ナノピンセット, マイクログリッパー等で称される. 研究初期には, ガラス板や原子間力顕微鏡のカンチレバーにナノチューブを取り付けたデバイスの提案がなされた^{(1-22), (1-23)}. その後, MEMS 技術により Si 製のアームを操作する方式が検討されるようになり⁽¹⁻²⁴⁾, アームの駆動方式も, 静電アクチュエーター方式, 電熱アクチュエーター方式, 圧電アクチュエーター方式等が研究されている^{(1-25), (1-26)}. なお, 本論文で使用するアオイ電子社製ナノピンセットは, 静電アクチュエーター方式に該当し, 特に, アームを水平方向に加振させることにより, 基板との接触検知機能を備えていることが特徴である⁽¹⁻²⁷⁾.

MEMS ピンセットやマイクログリッパーは, サンプリングツールとしての利用だけでなく, 把持対象の電気抵抗計測への展開も研究されている. 例えば, MEMS ピンセットで把持した DNA の電気抵抗計測について報告されている⁽¹⁻²⁸⁾.

1-4 原子間力顕微鏡におけるコロイドプローブ法と課題

1-1 で既述した通り, コロイドプローブ法は, Ducker と Butt によって 1991 年に発表された, 原子間力顕微鏡を用いた単一粒子の相互作用評価方法である.

原子間力顕微鏡は, 1981 年に発表された走査型トンネル顕微鏡 (STM) に連なる観察手法であり⁽¹⁻²⁹⁾, IBM の Binnig らによって, 1986 年に報告されている. 元来, 原子間力顕微鏡は, シリコンまたは窒化シリコン製のカンチレバーの鋭い先端で試料表面を, 走査することによる高解像度のトポグラフィ像を得る手法であった. 一方で, 原子間力顕

微鏡の本質的な技術の特徴は、カンチレバー先端と試料表面の相互作用を、カンチレバー背面へのレーザー照射とその反射光検知により高精度に計測し、その相互作用の情報を基に、試料・カンチレバー間の距離を制御できることである。故に、イメージングする対象もトポグラフィに限定されず、試料の粘弾性情報や電位情報等、様々なイメージング手法が開発され、実用化されている。また、必ずしも試料の物性情報を二次元的に取得する必要は無く、試料表面のある一点について、カンチレバーと試料との相互作用を評価することも可能である。フォースカーブ測定と称される手法であり、コロイドプローブ法は、このフォースカーブ測定をベースにして開発された手法である⁽¹⁻³⁰⁾。

1-4-1 フォースカーブ測定

フォースカーブ測定（もしくは、フォースディスタンスカーブ、フォースディスプレイメントカーブとも称される）の測定原理を図 1-4 に示す。フォースカーブ測定においては、まず、(a)カンチレバーと試料表面が離間した状態から、試料をカンチレバーに近づける。鏡像力やメニスカス力が作用すれば、カンチレバーが試料側に引き寄せられ、カンチレバーのたわみ量として計測される。(b)カンチレバーと試料が接触させ、更に、(c)試料をカンチレバーに一定量押し付けた後、試料をカンチレバーから離間するように、移動させる。(d)カンチレバーの反りによる機械的剛性が、カンチレバー・試料間の付着力より大きくなる際に、カンチレバーが試料から離間し、更に、測定前に設定した移動量に従い、(e)カンチレバーを試料から引き離す。(a)から(b)までの工程を **approach**, (c)から(e)までの工程を **retract** と称し、更に、**approach** 時にカンチレバーに作用する力を **pull-in force**, **retract** 時にカンチレバーに作用する力を **pull-off force** と称す。離間する際の付着力、すなわち、**pull-off force** はメニスカス力、鏡像力に加えて、ファンデルワールス力を含むため、**pull-in force** に比べて、**pull-off force** の方が大きくなる。

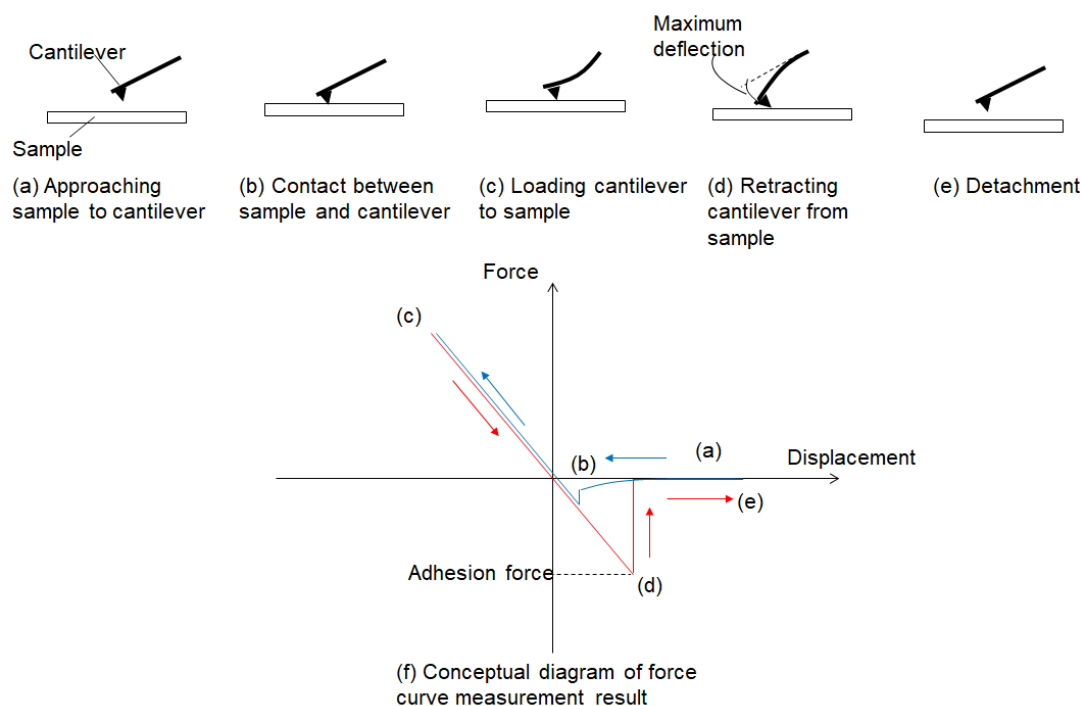


Fig. 1-4 Conceptual diagram of force curve measurement.

1-4-2 コロイドプローブ法による単一粒子計測と課題

以上のフォースカーブ測定を、カンチレバーに粒子を固定した“コロイドプローブ”で実施することで、粒子に関わる相互作用を評価する手法が、コロイドプローブ法である (図 1-5)。

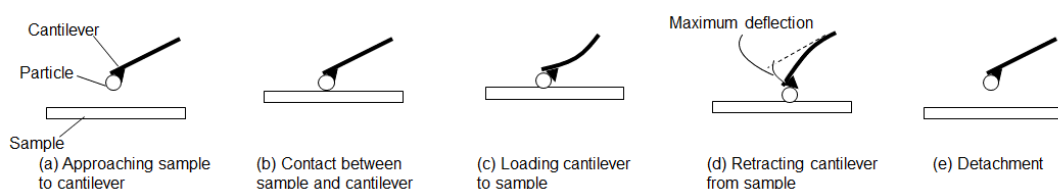


Fig. 1-5 Conceptual diagram of colloid probe method.

コロイドプローブ法は、単一粒子の付着力計測を実現できる手法として、Ducker と Butt の報告の後、様々な粉体研究者によって活用されてきた。Heim らは、シリカ粒子の付着力について、粒子径に対する依存性を明らかにし⁽¹⁻³¹⁾、Jones らは一粒子単位でガラス粒子付着力に対する相対湿度の影響を明らかにした⁽¹⁻³²⁾。Ott と Mize は、トナー粒子表面にナノ粒子を添加させることで、トナー粒子の付着力を低下させることを示し⁽¹⁻³³⁾、Biggs と Spinks は、ポリスチレン球に付着力がエラストマーに対して、より高い値を示すことを明らかにしている⁽¹⁻³⁴⁾。これらは、コロイドプローブ法による付着力計測を利用した研究の一部であり、上記以外にも様々な研究者に活用されている⁽¹⁻³⁵⁾。

付着力計測と比較して報告数は限定されているものの、コロイドプローブ法は、粒子の電荷量計測にも応用されており、ポリスチレンやガラスビーズを用いて、pull-in force における鏡像力成分を解析した電荷量評価結果が報告されている^{(1-36), (1-37)}。また、異なるアプローチとして、J.W.Kwek らは、カンチレバーに固定した粉体を平板電極間に挿入し、電界を印加することで電荷量を評価する方法を提案している⁽¹⁻³⁸⁾。

上記のように多くの研究者に活用されて、粉体・粒子研究の発展に貢献してきたコロイドプローブ法だが、高度な実験スキルが要求される上に、計測のスループットが低い、という課題がある。図 1-6 にコロイドプローブの一例を示すが、コロイドプローブ作製の為には、カンチレバー先端に微量のエポキシ接着剤を塗布し、更に、同一箇所にマイクロサイズの粒子を位置合わせして、固定しなければならない。エポキシ接着剤の量は、粒子を確実に固定できる十分な量でありながら、かつ、粒子表面に回り込み、その表面を汚染するほど、多くてはならない。エポキシ接着剤の塗布、及び、粒子の固定作業は、エポキシ接着剤が乾燥し、硬化し始めるまでに、迅速に実施する必要がある。これらの作業の実施方法は、研究者によって様々だが、市販または独自のマイクロマニピュレータ等でおこなわれる。

更に、これらの複雑な作業を狙い通りに実施できたとして、エポキシ接着剤の硬化が終えるまでには数時間を必要とする。筆者の経験する範囲においてプローブの準備と計測に必要な時間を記載すると、カンチレバーへのエポキシ接着剤の塗布と粒子の固定で 30 分、エポキシ接着剤の硬化で 2 時間、フォースカーブの測定に 30 分が必要であり、一粒子の測定について、およそ 180 分が必要である。上記の複雑な実験作業を終えた後、計測途中で粒子が外れてしまう場合もあり、プローブ作製に成功したか否かは、フォースカーブ測定結果を得るまで判断できない。なお、上記の値は、当然、装置、エポキシ接着剤の種類に依存することを付記する。

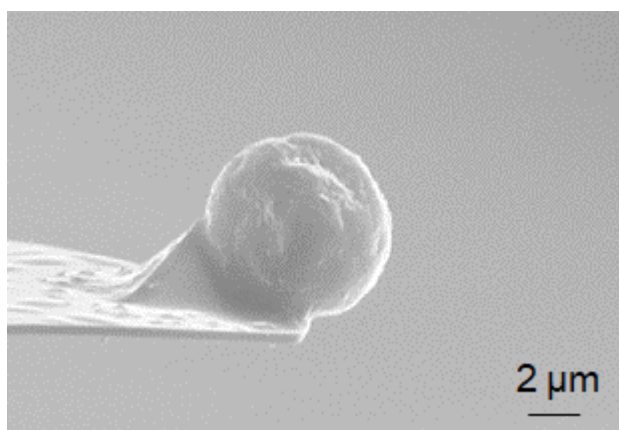


Fig. 1-6 Scanning microscope image of colloid probe.

プローブ作製にエポキシ接着剤を使用し、かつ、長時間を必要とする、というコロイドプローブ法の問題は、その応用範囲も限定する。1-2-2 にて、電子写真プロセスの地汚

れ現象について説明したが、このような地汚れトナーの帯電量・付着力を、コロイドプローブ法で *in-situ* に計測することは難しい。エポキシ接着剤の塗布、及び、時間経過によって、トナー粒子の状態が変わる可能性がある為である。

更に、一粒子の計測について、カンチレバーという高価なデバイスを一つ消費する為、非常に高コストな評価になる、という課題もある。

1-4-3 コロイドプローブ法の課題解決の試み

以上のコロイドプローブ法の課題については、解決の試みが複数為されているものの、その内容は限定的である。

Indrier らは、ホウケイ酸ガラス粒子の接着性を利用して、エポキシ接着剤を使用せずに、ホウケイ酸ガラスのコロイドプローブを作製する方法を提案している⁽¹⁻³⁹⁾。しかしながら、粒子材料がホウケイ酸ガラスに限定される上、コロイドプローブの作製が必要なことには変わりなく、測定時間の短縮には限界がある。コロイドプローブを作製せずに、単一粒子の付着力を測定する方法も報告されている。Ahmad らは、ナノフォークと称した、フォーク型ラインアレイ基板を利用して、単一細胞の付着力を測定している⁽¹⁻⁴⁰⁾。ナノフォークを、細胞と基板の間のギャップに挿入するように操作し、細胞ピックアップ中のナノフォークの撓みから接着力を測定する手法である。しかしながら、上記の操作は、細胞とナノフォークとの間の厳密な位置合わせが必要とされる為、走査型電子顕微鏡内で実施されている。したがって、実質的に測定時間は短縮されず、試料についても、走査型電子顕微鏡に挿入可能という点で限定される。Dörig は、カンチレバー先端に開口部を備える Fluid FM を用いて、単一粒子を吸引することで保持し、付着力を計測する手法を提案している⁽¹⁻⁴¹⁾。しかしながら、カンチレバーに粒子を固定する吸引力は限定されており、例えば、2 μm のアパーチャに対する吸引力は、約 230nN とされている。マイクロ粒子の付着力は、数百 nN に達する場合もあり、上記の値は、様々な粒子の付着力を測定するにあたり、十分とはいえない。また、吸引機構を設けるが故に、カンチレバーのばね定数の選択肢も狭い。論文中には、ばね定数 0.5 N/m と 3.0 N/m のカンチレバーが記載されていたが、粒子の鏡像力を計測するには剛性が高すぎて、計測は困難と推測される。

以上のように、様々な研究が為されてきたが、コロイドプローブ法の課題は、解決されたとはいえない。

1-5 本研究の狙いと内容

上記の背景を鑑みて、本研究の狙いは、マイクロサイズの単一粒子について、付着力、電荷量を高スループットで計測する技術を提案することである。更には、コロイドプローブ法では困難であった単一粒子の *in-situ* 計測やトライボロジー評価を実現する技術を提案することも本研究の狙いである。上記の研究成果により、従来、未解明であった

粉体・粒子挙動が明らかにされることが期待される。

図 1-7 に、本研究で提案する計測手法のコンセプトを示す。筆者が提案する手法の狙いは、MEMS ピンセットの開閉動作に粒子の固定機能を担わせることで、コロイドプローブの作製プロセスを無くし、大幅な計測スループットの向上を実現する、というものである。また、カンチレバーに粒子の固定機能は担わせず、力計測のみを担わせることで、複数の粒子の計測を一つのカンチレバーで実現できるようになるため、コスト的なメリットも期待できる。

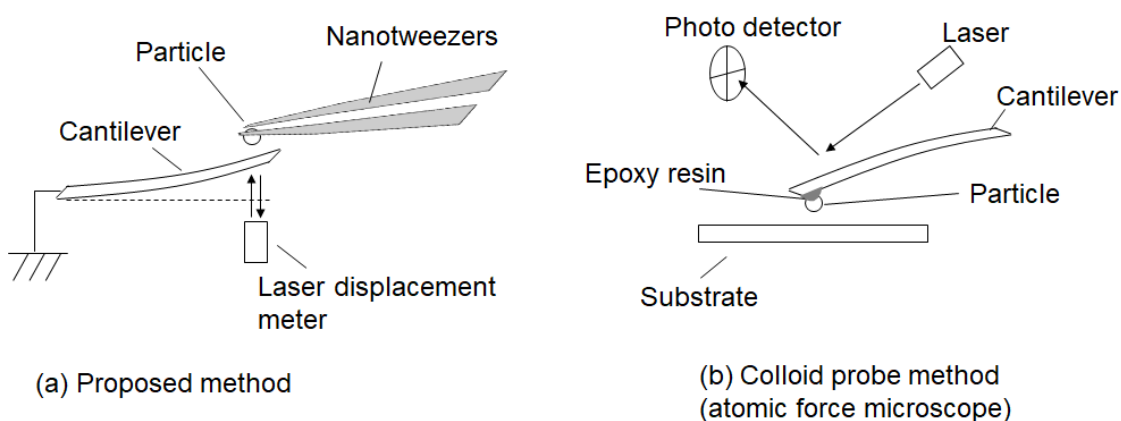


Fig. 1-7 Concept of proposed measurement technique and Colloid probe method in measurement principle.

コロイドプローブ法に対する、提案の手法の優位性を、表 1-1 にまとめる。提案の手法であれば、1 粒子あたりの計測を約 5 分で実現できる。in-situ 計測も可能であり、計測に必要なカンチレバー数も、破損、汚染が無い限り、一つのカンチレバーで、多数の粒子の計測が実現可能である。新規な計測技術として、コロイドプローブ法に対する十分な優位性を有すると考えられる。

Table 1-1 Advantages of proposed method over colloid probe method

	Proposed method	Colloid probe method
Measurement time for one particle	5 minutes	180 minutes (*)
in-situ measurement	Possible	Almost impossible
Required number of cantilevers	1	Same number required as same as particles to be measured

(*) According to the author's experience

本論文における各章の具体的な内容は以下の通りである。

第 1 章は、上述の通り、研究背景を記載した。代表的な粉体応用技術であり、オフィスのコピー機、レーザープリンターとして用いられる電子写真技術、及び、電子写真設計で活用されている粉体特性評価技術とその課題について述べた。更に、本研究で用いる微小物把持デバイスの関連技術とコロイドプローブ法を中心とした単一粒子計測技術の課題を記述した。特に、コロイドプローブ法については、Ducker と Butt の提案から、粉体や表面科学、静電気研究における活用されてきた研究の歴史についてレビューすることで、その有効性と限界を述べ、最後に、本研究の狙いと内容を記載した。

第 2 章から第 6 章が、本研究の具体的な内容である。第 2 章から第 4 章にて、計測技術の研究概要を述べ（表 1-2）、第 5 章、第 6 章にて開発した計測技術の応用研究を述べる。

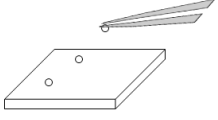
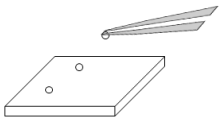
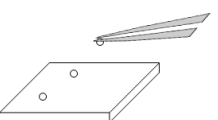


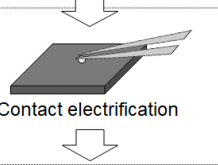
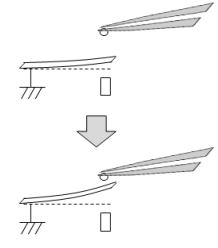
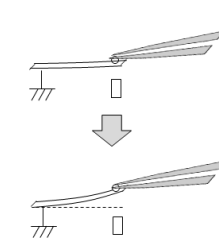
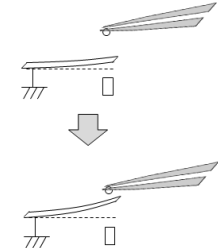
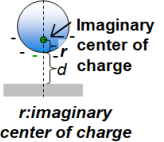
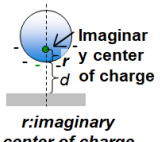
第 2 章では、一連の研究のベースとなる、MEMS ピンセットと原子間力顕微鏡用カンチレバーを用いた一粒子の力計測（フォースカーブ計測）技術について記載する。MEMS ピンセットで把持した任意の一粒子をカンチレバーへ近接・離間させ、カンチレバーの反り量をレーザー変位計で計測する、という独自のシステムを説明する。MEMS ピンセットによる粒子サンプリングと、カンチレバーによるフォースカーブ計測がシームレスに実施されることで、高スループットでの一粒子特性計測が可能なことを示す。計測原理の検証として、電荷量の水準、もしくは、外添剤コート異なるトナー粒子に対して、鏡像力と付着力の差異を評価できていることを示す。

第 3 章では、第 2 章で得られた鏡像力から、電荷量を算出するための計算モデルと、その検証結果について述べる。原子間力顕微鏡のフォースカーブから粒子電荷量を求めた西谷らの先行研究を参考に、粒子表面の電荷の不均一性を考慮し、電荷量と仮想的な電荷中心をパラメーターとするモデルを導入する。本計測システムにおけるモデルの適用について述べ、不均一帯電モデルを導入することで、電荷量が算出可能なことを示す。2 章で述べた鏡像力から電荷量を算出し、電荷量の従来計測技術であるブローオフ法との相関が得られていることを示す。

第 4 章では、第 2 章、第 3 章の電荷量測定技術を用いた、単一マイクロ粒子の接触帯電現象評価システム構築に関する研究について述べる。3 軸ピエゾステージによる接触試験機構を、第 2 章で述べた電荷量測定システムに導入することで、単一マイクロ粒子を基板と帯電させた後、シームレスに帯電量を計測するシステムを構築している。また、FIB 加工により感度向上させたカンチレバーを用いることで、提案したシステムにおいて、より微小な電荷量が計測可能なことを示す。接触帯電は、古く知られている物理現象でありながら、再現性のある結果を蓄積することが難しく、未だに理解が十分に進んでいない面がある。本システムでは、粒子・基板間の接触負荷、接触時間、接触距離を管理した状態での接触帯電評価を可能とし、より再現性のある結果が取得できることを示す。

以上のように，第 2 章から第 4 章の計測技術の研究では，MEMS ピンセットによる粒子操作，及び，カンチレバーを用いた力計測という要素技術は共通だが，計測対象の力の大きさに合わせて，適切なカンチレバーを選定，もしくは，試作している．その上で，研究目的に合わせた手法を構築し，原理検証まで実現できていることを述べる．（表 1-2）．

Table 1-2 Research contents of section 2, 3, and 4.

		Charge measurement :	Adhesion force measurement:	Evaluation of contact electrification:
		Section 2, 3	Section 2	Section 4
Force range		0.1~1nN	1~1000nN	0.01~0.1nN
Measurement strategy	Particle picking up			
	Particle manipulation			
	Force measurement	 Image force measurement	 Adhesion force measurement	 Image force measurement
	Charge calculation	 Imaginary center of charge r:imaginary center of charge		 Imaginary center of charge r:imaginary center of charge

第 5 章, 第 6 章では, 第 2 章の一粒子電荷量計測技術を電子写真のメカニズム解析に応用した研究について, 報告する.

第 5 章では, 一粒子電荷量計測技術で, 部品に付着した粒子の **in-situ** 電荷量計測を実施した応用研究について述べる. 具体的には, 電子写真プロセスで発生する少量異常トナーの帯電量を直接計測することで, その異常発生メカニズムを明らかにした研究事例を報告する. 電子写真技術において, 非画像部 (白地部) にトナーが付着する地汚れ現象について解析した研究についての報告である. モデル試験機により, 地汚れ現象を模擬したトナーを発生させて, MEMS ピンセットにより, トナーの帯電量を **in-situ** に計測することで, 現像電圧条件とトナー帯電量, 地汚れ発生との関係を明らかにしている. 異常トナー粒子にフォーカスし, その電荷量を **in-situ** に取得するというメカニズム解析について, そのアプローチの有効性を示せた研究と考えられる.

第 6 章では, 一粒子電荷量計測技術と既存の分析技術と組み合わせた, 多角的なメカニズム解析により, 新たな知見獲得に繋げられた研究について述べる. 具体的には, 一

粒子電荷量計測技術と表面電位顕微鏡 (KFM) を用いて、電子写真の転写プロセスにおける放電現象が、粒子表面のミクロな電荷分布に影響を与えることを明らかにした研究について報告する。MEMS ピンセットによるトナー1 粒子の帯電量計測およびマニピュレーション技術に、表面電位顕微鏡 (KFM) によるトナーの表面電位分布計測を組み合わせることで、放電による静電気分布の変化を捉えることに成功した結果を示す。前者の手法の、高スループットに電荷中心を推定できるという利点と、後者の手法の、ミクロな電位像を取得できるという利点を活かすことで、単一粒子表面上での電荷偏在化という新たな知見を獲得できた研究である。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章で示した研究成果をまとめる。各章の内容と章間の関係を振り返った上で、今後の研究で、解決を求められる課題について述べる。最後に、これらの成果が相補的に機能することで、本研究が、多様な分野における粉体・粒子科学研究と粉体工業製品の開発・設計に活用される可能性について述べる。

第 2 章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子フォースカーブ計測システム

要旨

MEMS ピンセットと原子間力顕微鏡用カンチレバーを用いた一粒子のフォースカーブ計測システムを開発した。具体的には、MEMS ピンセットで把持した粒子をカンチレバーへ近接・離間させ、カンチレバーの反り量をレーザー変位計で計測することで、粒子に関わる相互作用力を計測するシステムを開発した。

上記の計測原理を具現化するため、MEMS ピンセット、相互作用力を計測するための微小力計測ユニット、上記 2 点を搭載したマニピュレータで構成される独自システムを設計した。pull-in force として鏡像力、pull-off force として付着力の force curve を計測できることを検証できた。

2-1 緒言

1 章で述べたように、単一粒子の相互作用評価は、コロイドプローブを用いた原子間力顕微鏡によるフォースカーブ測定が、ほぼ唯一の手法であった。粒子固定したカンチレバー、すなわちコロイドプローブを用いて、原子間力顕微鏡のフォースカーブモードで粒子と基板との相互作用を計測する、という手法は、Ducker と Butt の提案以来、多くの粉体・粒子研究者に活用されてきた。一方で、コロイドプローブ法は、接着剤によるカンチレバーへの粒子固定というプロセスが必要な為、計測スループットが低いこと、in-situ 計測が実質的に不可能であることも、既述の通りである。

本章では、上記の課題を解決するために、1 章にて提案したコンセプトを具現化するシステムについて述べる。すなわち、MEMS ピンセットで把持した粒子を、カンチレバーと接触・離間させることで、単一粒子の相互作用を高スループットで評価するという計測手法とそれを実現するシステムについて述べる。本手法においては、粒子をカンチレバーへ近接させる際の相互作用力、すなわち、pull-in force として鏡像力が計測され、粒子とカンチレバーを接触させてから、更に離間させる際の相互作用力、すなわち、pull-off force として付着力が計測される。

全体システムと計測原理について述べた後に、電子写真用モデルトナーを用いて検証した結果を述べる。電荷量の水準、もしくは、外添剤コート異なるトナー粒子に対して、鏡像力と付着力の差異を計測できていることを示す。

2-2 システム構成

図 2-1 が、筆者らが構築した単一粒子フォースカーブ計測システムである。システムは、顕微鏡レンズを備えた光学観察系と、Z 方向に移動可能な MEMS ピンセットを備えた XY ステージに、後述する微小力計測ユニット、水平方向カメラで構成される。XY ステージは座標登録機能が備わっており、オペレーターのマニュアル調整無しに、微小

力計測ユニットやサンプル等の設置位置へ自動で移動できる．図 2-1 の計測システムを用いて，図 2-2 のように，粒子のサンプリングとフォースカーブ計測をシームレスに実施することで，高スループットな単一粒子フォースカーブ測定を実現する．なお，本研究では，MEMS 駆動のマイクロピンセットとして，アオイ電子株式会社のナノピンセット ATN-PM010A を用いる．アオイ電子株式会社製ナノピンセット ATN-PM010A は，シリコン製のマイクロピンセットであり，マイクロ粒子をはじめとした数 μm サイズの微小物の把持が可能な MEMS デバイスである．以下では，MEMS 駆動のマイクロピンセットを，「ナノピンセット」として記載する．

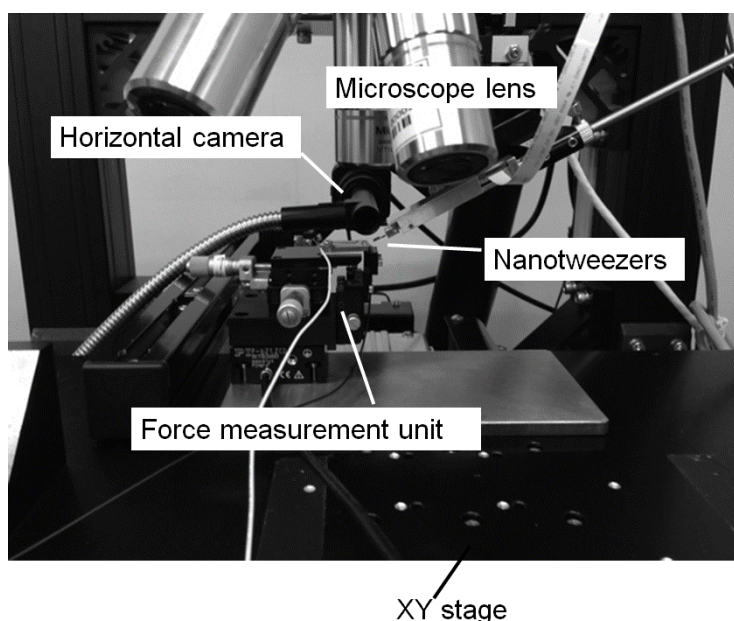


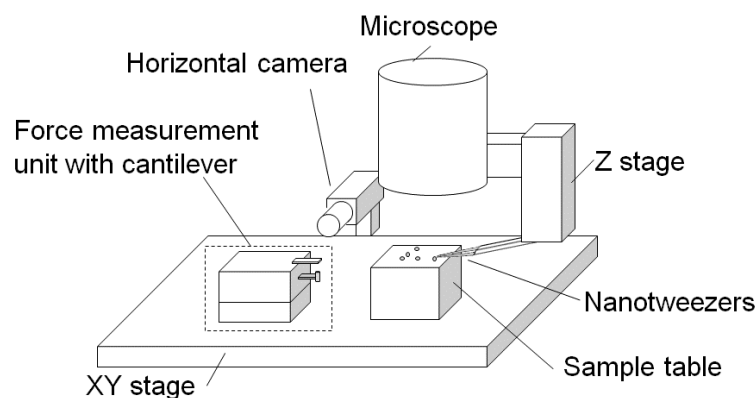
Fig. 2-1 Photograph of force curve measurement system for single particle using nanotweezers and AFM cantilever.

システムの基本操作であるナノピンセットによる粒子の把持やナノピンセットとカンチレバーとの位置調整等は，光学顕微鏡で得られる画像を基に実施する（図 2-3）．ナノピンセットは長さ 100 mm， $\phi 3$ mm のアルミ棒先端に固定され，Z ステージを介して顕微鏡レンズに付随するよう設置されている．アルミ棒は水平面に対して，角度 30° を成す．アルミ棒は手動で軸中心に回転可能である．Z ステージは，粒子のサンプリング，及び，フォースカーブ計測の際にカンチレバー近傍へのナノピンセットのアプローチの為の，ナノピンセットの高さ調整に用いる．

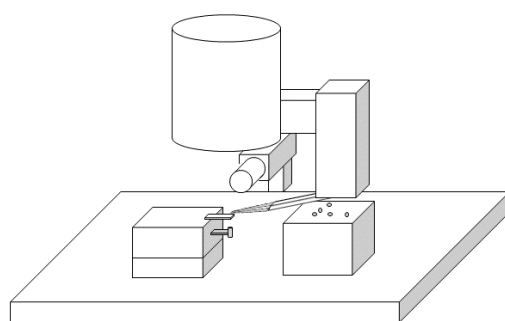
試料台及びカンチレバーによって鏡像力計測を実現する微小力測定ユニットは，XY ステージ上に配置している．粒子をサンプリングする際は，試料台を光学顕微鏡下に，フォースカーブを計測する際は，微小力測定ユニットが光学顕微鏡下に位置するように XY ステージを移動させることで，粒子のサンプリングとフォースカーブ計測を連続し

て実施できる。サンプリング時のナノピンセットと粒子の XY 方向での位置関係、および、フォースカーブ計測時のナノピンセットとカンチレバーの XY 方向の位置関係の調整も同じ XY ステージで実施する。なお、XY ステージの面積は 400 mm×200 mm であり、微小力ユニットや、サンプルステージ、粉体が付着した基板、ローラ部品等を設置できる十分なスペースが存在する。

粒子をナノピンセットにより採取する際は、確実に粒子底面がカンチレバーに接触するように、ナノピンセットを粒子近傍でシリコン基板と接触させ、1 μm 上方へ移動させる (図 2-4)。ナノピンセットと基板との間の接触は、ナノピンセットの近接センサによって検知される。具体的には、基板と平行な方向におけるアームの振動に基づいて、ナノピンセットと基板との接触が検知される⁽²⁻¹⁾。なお、MEMS ピンセット、マイクログripper等、本研究で用いているナノピンセットと類似したデバイスはあるものの、接触検知機能を有するデバイスは、アオイ電子社製ナノピンセットのみである^{(2-2) - (2-7)}。



(a) Picking up particle



(b) Force curve measurement

Fig. 2-2 Experimental apparatus for measuring the force curve of a single particle. (a) Picking up particle. (b) Force curve measurement. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

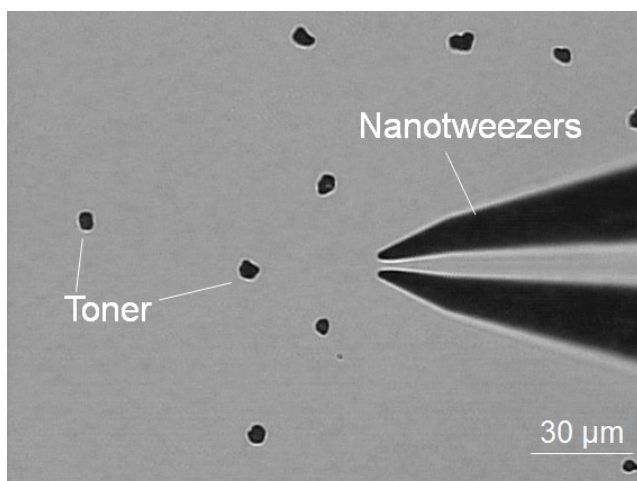


Fig. 2-3 Optical microscope images of nanotweezers approaching a particle. Reprinted from Ref (2-9) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

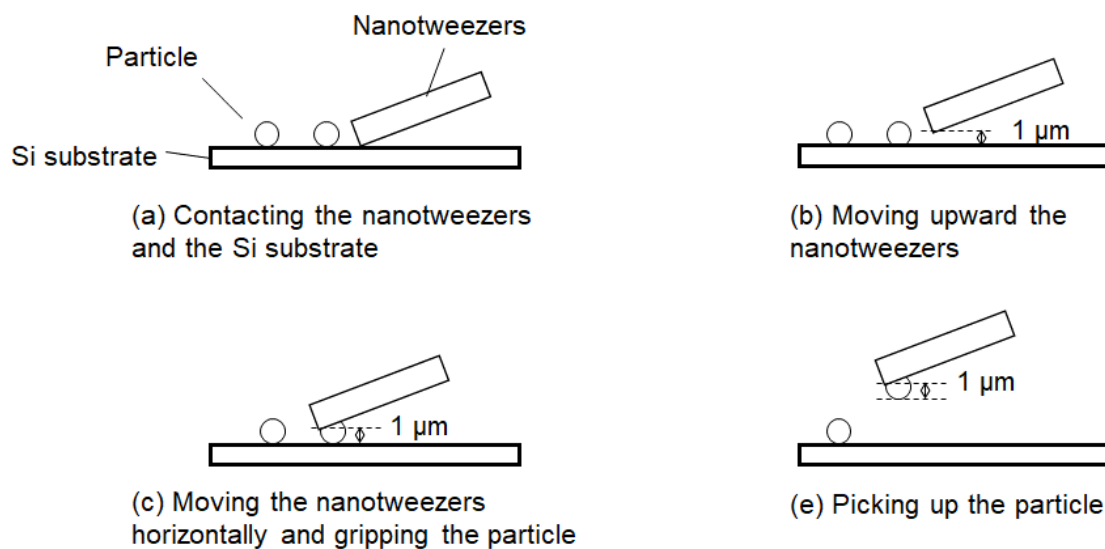


Fig. 2-4 Procedure for picking up a particle: (a) Form contact between the nanotweezers and the Si substrate; (b) Move the nanotweezers upward by 1 μm; (c) Move nanotweezers horizontally and grip the particle; (d) Pick up the particle. Originally published in Ref (4-14) © 2018 Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

ナノピンセットで粒子を採取した後、フォースカーブ計測実施の為、カンチレバーを保持する微小力測定ユニット上に、粒子が位置するように XY ステージを移動させる。フォースカーブ計測においては、粒子とカンチレバーの間の距離が近接から接触する範囲内にて、ピエゾステージを変えながら、カンチレバーに作用する力を計測する。計測

前に、ピエゾステージの駆動距離で、粒子とカンチレバーが接触する範囲に含まれるように、図 2-5 の水平方向カメラの画像を参考にしながら、カンチレバーと粒子の距離を Z ステージにて調整する。水平方向カメラは、モリテックス社製マシビジョンレンズ MML9-ST65DS (WD:65 mm) とリアコンバーターレンズ SOD-2X にて構成されており、その焦点がカンチレバーに合うように XY ステージに固定されている。

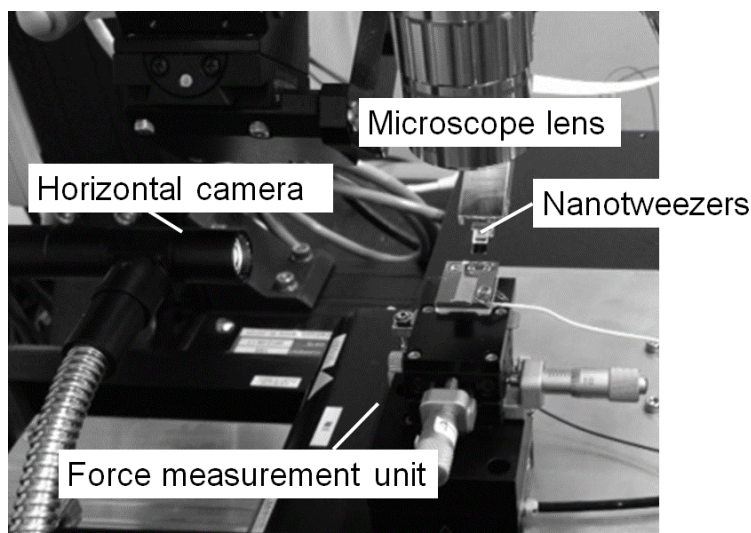


Fig. 2-5 Photograph of nanotweezers, force measurement unit, and horizontal camera. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

微小力測定ユニットは、AFM 用カンチレバー、レーザー変位計、これらの固定治具であるカンチレバーホルダー、および、Z 方向に駆動するピエゾステージで構成される(図 2-6)。レーザー変位計は、カンチレバーの反り・撓みを計測するために用いられる。ピエゾステージにより、粒子とカンチレバーの距離を変えながら、カンチレバーに作用する力を計測する。なお、レーザー変位計もカンチレバーホルダーによって保持される設計とした為、ピエゾステージの移動に関わらず、カンチレバーに力が作用しない限り、レーザー変位計の計測値も変化しない。

レーザー変位計にはキーエンス社製 分光干渉レーザー変位計 SI-F01 (変位分解能 : 1 nm, レーザー波長 : 820 nm) を用いている。レーザー変位計は、入射光と計測対象からの反射光、すなわち、カンチレバーからの反射光からの干渉強度を基に、対象物との距離を計測する。後述するようにフォースカーブ計測中にカンチレバーは変形し、レーザーの反射角度は変わるが、反射角度の変化は、一連の検証の範囲においては、測定に影響のないことを確認している。また、従来、表面イメージングに用いられるカンチレバーは、レバー先端にピラミッド、もしくは、三角錐形状の探針(チップ)が設けてあるが、本装置においては、フォースカーブ計測の際に粒子と入射光が干渉しないように、

粒子がアプローチする面とは反対側, すなわち, レーザー変位計側に探針が向くように, カンチレバーを固定している. 結果として, レーザー変位計によるカンチレバー変位の計測については, レーザー照射位置がチップと重ならないように調整することで, 問題無く実施できることを確認している. なお, カンチレバーとレーザー変位計のヘッド先端との距離は, レーザー変位計の仕様に基づき, 約 $100\ \mu\text{m}$ に調整している.

カンチレバーホルダーは, 市販の AFM 用カンチレバー全般を固定可能な仕様として, いる. カンチレバーへは電圧印加も可能である. フォースカーブ計測は, カンチレバーは接地された状態で実施するが, 後述するように, 粒子の電荷極性を判別する際は, カンチレバーへ正負両極性の電圧を印加する. また, カンチレバーホルダーには, レーザー変位計の照射スポットをカンチレバー先端に合わせる為に, カンチレバーを XY 方向に移動させる微調整つまみを設けている. 同様に, カンチレバーとレーザー変位計のヘッド先端との距離調整の為に, レーザー変位計を Z 方向にスライドさせるつまみも, カンチレバーホルダーに設けている.

カンチレバーホルダーを Z 方向に移動させるピエゾステージには, 株式会社ピーアイジャパン製 精密 Z ステージ P-621.ZCD を用いている.

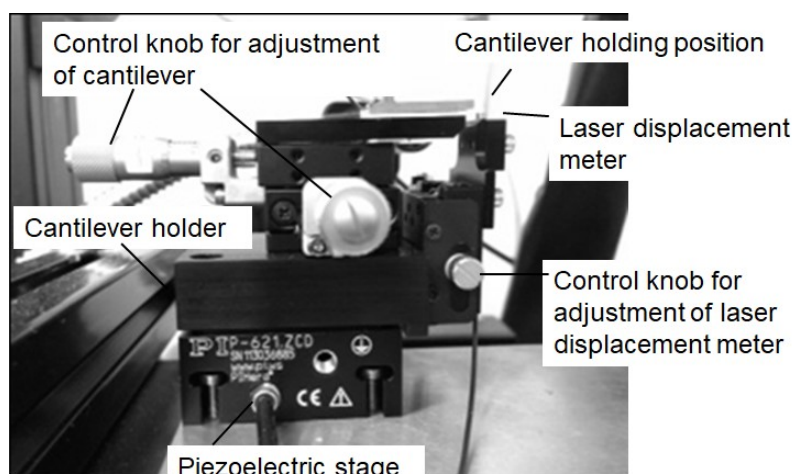


Fig. 2-6 Photograph of force measurement unit. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

2-3 ナノピンセットのバネ定数

本手法におけるフォースカーブ計測のコンセプトは, 計測中にナノピンセットが殆ど変形せず, カンチレバーのみが変形することを前提に検討されている. 原子間力顕微鏡におけるフォースカーブでは, 粒子の対向物は, マクロな大きさを有する基板であり, 変形を考慮する必要が無い. 一方で, 本手法においては, 粒子の対向物であるナノピンセットはカンチレバーと同等のスケールのマイクロなデバイスである. 故に, 上記のコンセプトが成り立つためには, カンチレバーに対して, ナノピンセットのバネ定数が十分

に大きくなるように、カンチレバーを選定する必要がある。

カンチレバーのバネ定数は、メーカーの公称値が存在するものの、ナノピンセットのバネ定数はメーカーから開示されていない。そこで、カンチレバーのバネ定数の校正方法である Butt の方法を応用して、以下のように、ナノピンセットのバネ定数を見積もっている⁽²⁻²⁾。

Butt の方法では、既知のバネ定数のカンチレバーと、評価対象のカンチレバーの先端同士を接触させて、対峙させるように押し込み、それぞれの変形量の比から、評価対象のカンチレバーを求める。本検討では、微小力測定ユニットを転用することで、Butt の方法によるナノピンセットのバネ定数評価を実現している (図 2-7)。カンチレバーではなく、ナノピンセットのバネ定数を求めることになるが、Butt の方法が適用される要件は、対峙して押し込む 2 物体が、同じオーダーで変形することであり、デバイスとしてのサイズが近く、いずれもシリコン製であるカンチレバーとナノピンセットであれば、十分に適用可能と考えられる。

バネ定数が既知のカンチレバーとしては、オリンパス社製カンチレバー OMCL-RC800PSA (バネ定数: 0.76 N/m, 共振周波数: 71 kHz, 長さ×幅×厚さ: 100×40×0.8 μm) を用いた。フォースカーブ測定時には、ナノピンセットを水平方向に対して、30 度傾けて固定するが、ナノピンセットのバネ定数評価の際は、取り付け角度が変形量に影響しないように、図 2-7 に示すように、水平方向に固定した。カンチレバーの撓み量をレーザー変位計で測定し、ピエゾステージ移動量との差分を求めることで、ナノピンセットのたわみ量も求めた。

得られた結果としては、ピエゾステージを 1000 nm 上昇させた際の、カンチレバー変位は 450 nm であり、すなわち、ナノピンセットの変形量は 550 nm であった。カンチレバーのバネ定数と変位から、カンチレバーとナノピンセットの先端には 340 N/m の力が作用していることがわかる。上記の作用力とナノピンセットの変形量 550 nm との比から、ナノピンセットのバネ定数は約 0.6 N/m と算出できる。

なお、上記のカンチレバーのバネ定数は公称値であり、必ずしも真値と一致しない可能性がある。Langlois らは、校正後のバネ定数はメーカー公称値に対して最大 300 % 異なることを報告している⁽²⁻³⁾。公称値としてのカンチレバーのバネ定数を基に算出している、ナノピンセットのバネ定数も、概算値として扱うべきと考えられる。

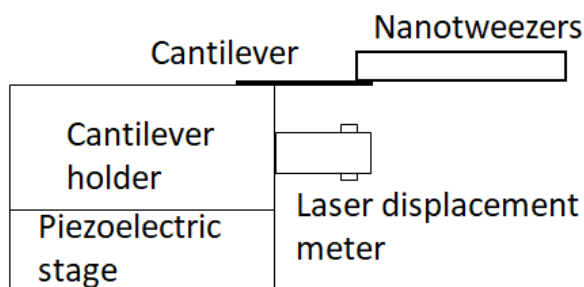


Fig. 2-7 Experimental setup for evaluation of spring constant of nanotweezers. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

2-4 計測原理

原子間力顕微鏡におけるフォースカーブ測定は、カンチレバーと基板を離間した状態から接触させ、更に、離間するまでの間に、カンチレバーへの作用力を計測する行為である。すなわち、カンチレバーと対向物体との距離を変えながら、カンチレバーに作用する力を計測する行為である。離間した状態から、カンチレバーを基板に接触するまで近づける際の力を **pull-in force** と称し、カンチレバーと基板が接触した状態から離間する際の力である **pull-off force** と称す。通常、原子間顕微鏡のフォースカーブ測定では、**pull-in force**、**pull-off force** とともに 1 回の計測動作で取得する。本研究の目的に沿って記述すれば、**pull-in force** にて鏡像力が、**pull-off force** にて付着力が計測されることになる。

提案のシステムにおいても、カンチレバー・粒子間の距離を同様に変えることは可能である。一方で、鏡像力と付着力をより精度高く計測するためには、それぞれに適したカンチレバーを選定することが望ましい。故に、本手法では、**pull-in force** と **pull-off force** に対して、最適なカンチレバーを微小力計測ユニットに搭載し、別々に計測する。以下が、その詳細である。

2-4-1 鏡像力計測原理

鏡像力計測は、ナノピンセットで把持した粒子をカンチレバーに近接させた状態から、ピエゾステージによって、カンチレバーをトナーに近づけることで実施する。具体的には、以下の手順で実施する(図 2-8)。

- 1) 粒子を把持したナノピンセットとカンチレバーの距離が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように、顕微鏡レンズに付随した Z ステージで、ナノピンセットの高さを調整する (図 2-9)。
- 2) ピエゾステージを上昇させ、ナノピンセットで把持した粒子とカンチレバーを近づける。粒子が帯電していれば、鏡像電荷がカンチレバーに発生し、カンチレバーが粒子側に引き寄せられる為、その反り量をカンチレバー背面に配置したレー

ザー変位計で計測する。

- 3) 更に、ピエゾステージが上昇し続けると、粒子とカンチレバーが接触して、カンチレバーは粒子に押し込まれ、変形の方法が反転する。このカンチレバー変位の反転で、粒子とカンチレバーの接触位置を判断する。

計測終了後に、粒子とカンチレバーの接触位置をゼロ点として、ピエゾステージの移動速度と計測時の経過時間からステージ変位を求め、更に、該ピエゾステージとカンチレバーの反り量との差分を求めることで、粒子・カンチレバー間の距離を求める。鏡像力はカンチレバーのバネ定数とカンチレバー変位の積から算出可能の為、鏡像力と粒子・カンチレバー間距離の関係を求められる。

粒子の電荷で誘起される鏡像力を計測することが目的の為、カンチレバーには、表面を導電コートしたオリンパス社製カンチレバーBL-RC150VB(バネ定数:0.006 N/m, 共振周波数:13 kHz, 長さ×幅×厚さ:100×30×0.18 μm)を用いた。なお、BL-RC150VB は、市販のカンチレバーで最もバネ定数が低い。微小な鏡像力に対する計測感度を確保し易いということも、カンチレバー選定の一つの理由である。ピエゾステージの移動速度は 10 $\mu\text{m/s}$ に、レーザー変位計のサンプリングタイムは 200 μsec に設定した。

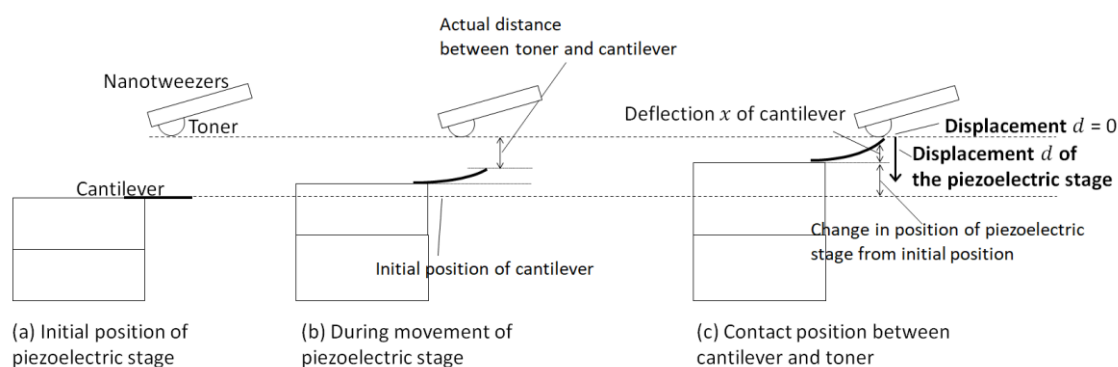


Fig. 2-8 Experimental principle for image force measurement of single particle. Reprinted from Ref (2-9) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

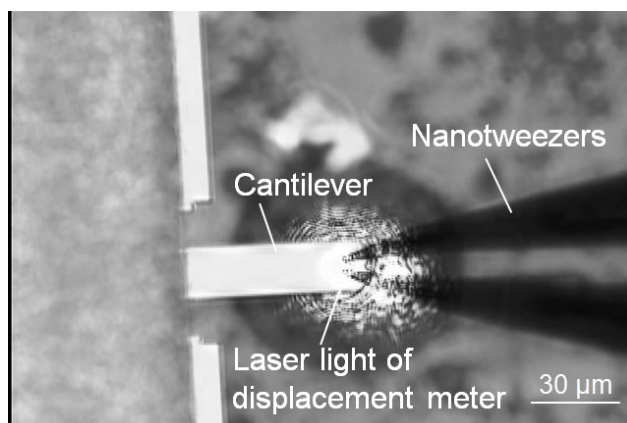


Fig. 2-9 Optical microscope images of nanotweezers at image force measurement. Reprinted from Ref (2-9) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

2-4-2 付着力計測原理

付着力計測は、ナノピンセットで把持した粒子をカンチレバーに接触させた状態から、ピエゾステージによって、カンチレバーがトナーから離間するように移動させることで実施する。具体的には、以下の手順にて計測を進める（図 2-10）。

- 1) ピエゾステージを上昇させ、ナノピンセットで把持した粒子とカンチレバーを接触させる。カンチレバーと粒子との接触は、レーザー変位計でカンチレバーのたわみをモニタリングすることによって判断する。
- 2) ピエゾステージを下方に移動させる。カンチレバーと粒子の間には付着力が作用する為、カンチレバーが撓む。この撓み量をレーザー変位計で測定する。
- 3) カンチレバーの撓みによる応力が、カンチレバー・粒子間付着力よりも大きくなると、粒子とカンチレバーは離間する。付着力は、カンチレバーと粒子が離間する際の撓み量と、カンチレバーのバネ定数の積を算出することで得られる。

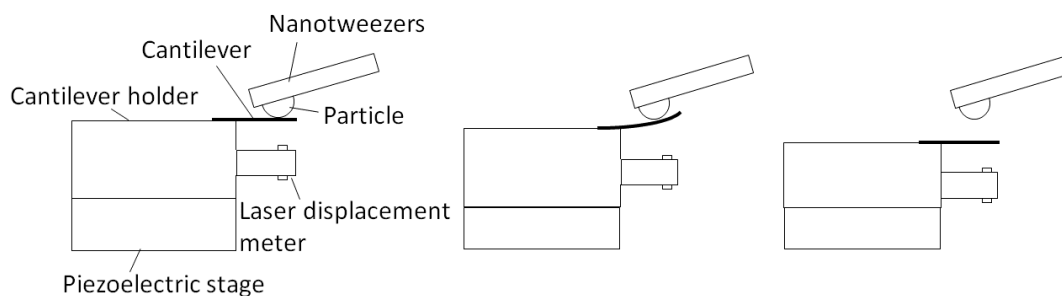


Fig. 2-10 Proposed principle for measuring adhesion force of a single particle. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

付着力測定においては、カンチレバーのバネ定数を適切に選択することが重要である。一般的に、マイクロ粒子の鏡像力が $0.1 \sim 1 \text{ nN}$ であるのに対して、付着力は $1 \sim 1000 \text{ nN}$ であり、付着力の方が鏡像力に比べて、数桁大きい。鏡像力計測では、市販品において、最もバネ定数の低いカンチレバーを選定したが、付着力計測で同じカンチレバーを選定すると、カンチレバーの変形量が大きくなり過ぎ、その変位量がレーザー変位計の計測範囲から外れる。一方で、高バネ定数のカンチレバーを選定した結果、そのバネ定数が、ナノピンセットのバネ定数と同程度になると、測定中にカンチレバーだけでなく、ナノピンセットも変形する。結果として、カンチレバーのたわみ量が減少し、測定感度が低下する。理想的には、カンチレバーはたわみつつも、ナノピンセットはほぼ変形しないことが望ましい。

以上を踏まえて、測定中の変位がレーザー変位計の計測範囲に入り、かつ、ナノピンセットのバネ定数である約 0.6 N/m よりも十分にバネ定数が低いカンチレバーとして、オリンパス社製金コートカンチレバーOMCL-RC800PB(バネ定数: 0.06 N/m , 共振周波数: 17 kHz , 長さ×幅×厚さ: $200 \times 20 \times 0.8 \mu\text{m}$)を用いた(図 2-11). OMCL-RC800PB は、4つの異なるバネ定数のレバーが一つのベースに付いたカンチレバーであるが、本検討では、上記の通り、4つのカンチレバーのうち、バネ定数 0.06 N/m のものを使用している。なお、コロイドプローブ法において、 0.06 N/m と同程度のバネ定数のカンチレバーを用いて、マイクロ粒子の付着力が十分な感度で計測できることは、報告されている⁽²⁻¹⁰⁾。

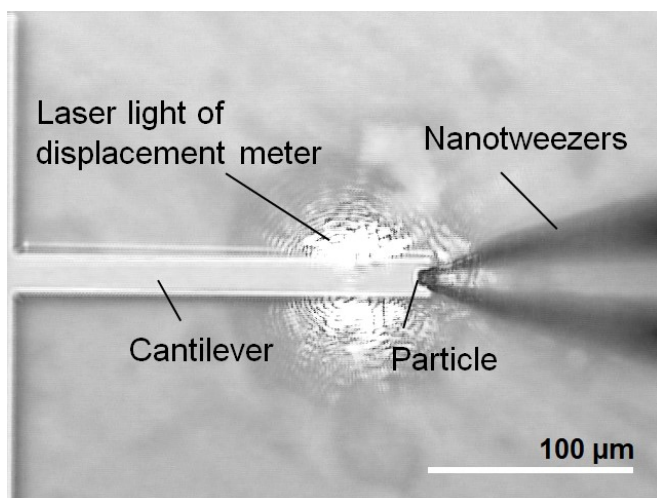


Fig. 2-11 Optical microscope image of nanotweezers and cantilever during adhesion force measurement. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

付着力測定では、ピエゾステージは $1 \sim 20 \mu\text{m/s}$ の速度で移動させた。カンチレバーのたわみ量は、サンプリングタイム $200 \mu\text{s}$ で取得した。

2-4-3 電荷極性判別原理

本計測システムは、粒子の電荷極性を判別することにも用いられる。具体的には、粒子をカンチレバーに近接させて、カンチレバーへ電圧を印加する。その際、カンチレバーが粒子に引き寄せられるか、もしくは、反発するかを、レーザー変位計によるカンチレバー変位の計測で判断することで、極性を判別する(図 2-12)。

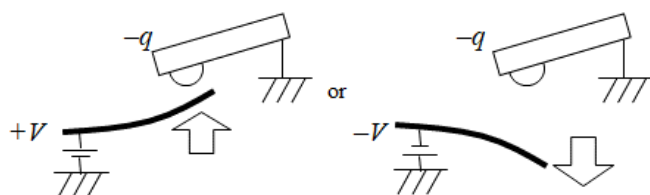


Fig. 2-12 Schematic diagram of charge polarity identification. Reprinted from Ref (2-9) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of

the Journal of Imaging Science and Technology

電荷極性判別時には、カンチレバーへの電圧印加によるカンチレバーのたわみが測定可能になるまで、カンチレバーを粒子側へ近づける。具体的なカンチレバーへの電圧印加条件は、粒子の電荷量に依存するが、例えば、以下に示す電子写真用モデルトナーの評価では、0, ± 0.5 , ± 1 V の計 5 水準でのカンチレバーたわみ量を評価した。電荷極性判別におけるカンチレバーのたわみ量評価は、Z ステージ、ピエゾステージを静止した状態で実施した。

2-5 評価試料

本計測技術の妥当性検証は、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ の電子写真用モデルトナーを用いた。粒子径は、E-SPART アナライザーで評価した⁽²⁻⁴⁾。

鏡像力計測の検証においては、電荷量の水準を変えた電子写真用モデルトナーを準備するために、樹脂コートしたフェライト粒子であるキャリアとモデルトナーを混合攪拌させた。キャリア粒子は、電子写真技術において用いられる、トナーよりも大きな粒子径の粉体であり、トナーの摩擦帯電と搬送の機能を担う⁽²⁻⁵⁾。トナーを摩擦帯電させるために、キャリア表面にはトナーと逆極性の帯電傾向となるような材料が選定される。

具体的には、3種類の異なるキャリア粒子と混合攪拌することでトナーの電荷量を変えた。ブローオフ法にて、トナーの電荷量に差異があることを確認した⁽²⁻⁶⁾。また、キャリアと混合攪拌せず、未帯電状態に近いと推測されるトナーも評価サンプルとして準備した。評価は、シリコン基板上に散布したトナーについて実施した。

付着力計測の検証においては、測定結果の解釈を容易にするために、熱処理により球状化したモデルトナーを用いた。更に、異なる粉体種の付着力の差異を判別できるか検証するために、1.3 wt% のシリカ粒子を外添したトナーも準備した。トナー粒子をはじめ、マイクロ粒子表面に、更に、径の小さい粒子をコートすると、スペーサーとして機能し、付着力が低下することが知られている⁽²⁻⁷⁾。シリカ粒子は、平均粒子径が約 10 nm であり、かつ、疎水性である。評価の際は、トナー粒子はシリコン基板上に散布した。

2-6 結果

2-4 にて述べた 3 種類の力計測について、以下に検証結果を記載する。

2-6-1 鏡像力計測結果

図2-13に、鏡像力計測結果の一例を示す。ブローオフ法で $-33.2\ \mu\text{C/g}$ の電荷量を持つ電子写真用トナーから、ランダムに選んだ一粒子について計測した結果と、トナーを把持していない状態での計測結果を同一グラフに示す。トナーを把持していない状態では、ナノピンセットとカンチレバーが接触するまで、カンチレバーに力が作用しない。一方で、ブローオフ法で帯電していることが確認できているトナーを把持した場合は、トナ

ーがカンチレバーに近づくにつれ，作用力が増加する．上記のように，距離に応じて作用力が増加し，かつ，トナーとカンチレバーの距離が数 μm の状態でも力が作用することから，メニスカス力やファンデルワールス力ではなく，トナーの電荷に起因する鏡像力が計測されていると考えられる．

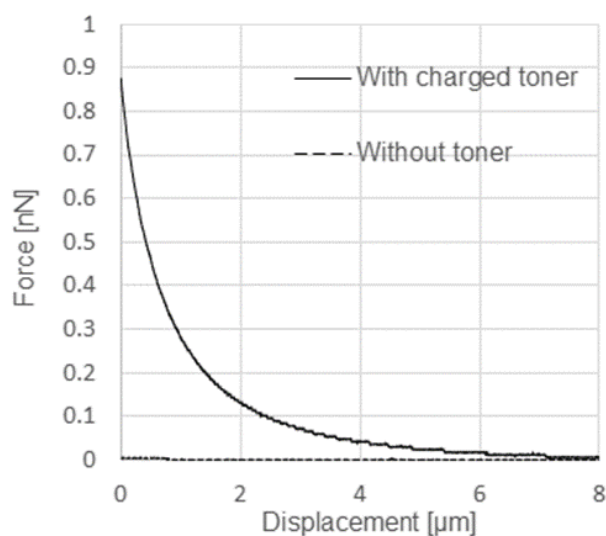


Fig. 2-13 Typical force displacement curve for charged toner. Reprinted from Ref (2-9) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

図2-14に，ブローオフ法にて電荷量が異なることを確認できているトナーについて，提案の手法にて，鏡像力を計測した結果を示す．それぞれのトナーについて，ランダムに7粒子を選択して，鏡像力を計測している．各水準内における鏡像力ばらつきは，粒子間の電荷量のばらつきを示していると考えられる．すなわち，粒子の組成，粒子径，形状等に違いに基づくトナーの帯電性のばらつきと，キャリア粒子との混合攪拌における接触回数，強度のばらつきが，粒子間の電荷量のばらつきとして表れていると考えられる．上記のような粒子間の電荷量のばらつきがあるものの，ブローオフ法における電荷量の増加に伴い，提案の手法による鏡像力の計測値が増加することを確認できる．

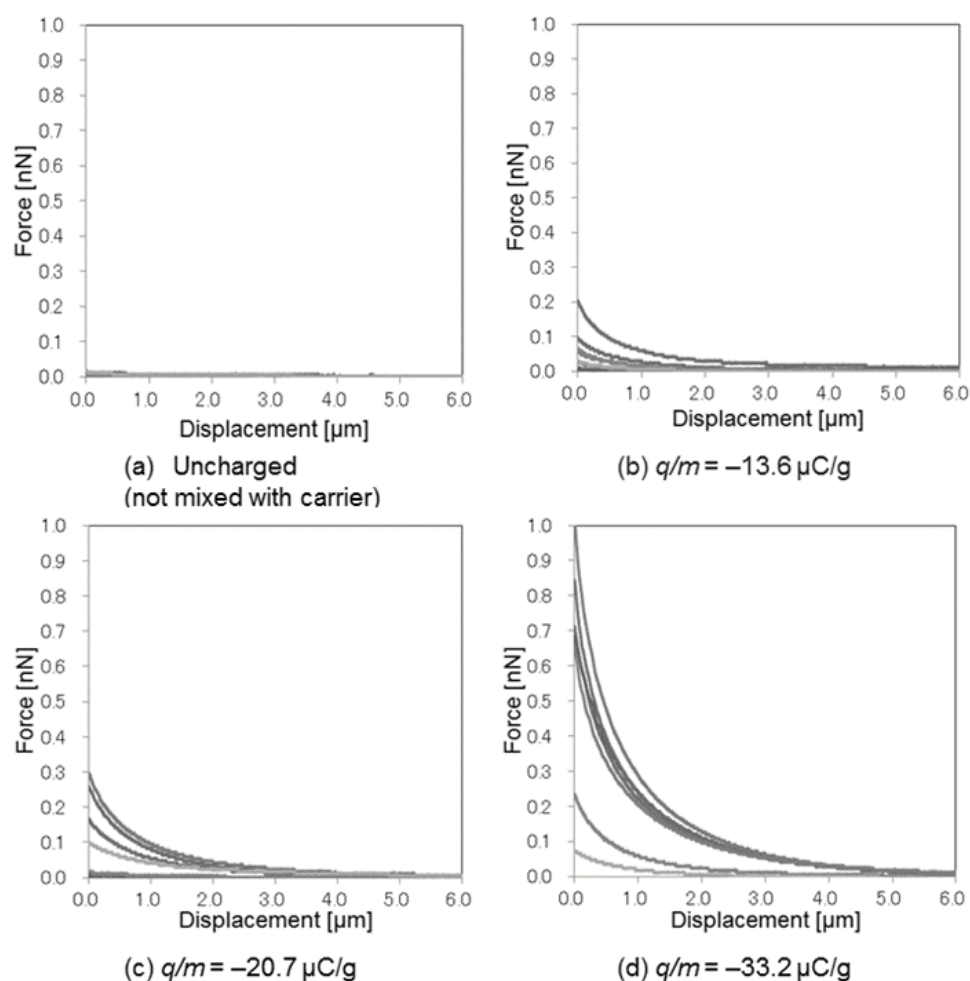


Fig. 2-14 Image force displacement curve for charged toner. The charge-to-mass ratios q/m given below each graph were obtained using the blow-off method. Reprinted from Ref (2-9) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

2-6-2 付着力計測結果

図 2-15 は、本手法で得られたフォースカーブの一例である。シリカ粒子を添加していないトナー粉末から、ランダムに選択した一粒子を評価している。図 2-15 は、カンチレバーが粒子から遠ざかる方向に移動するにつれて、カンチレバーに作用する力が増加することを示している。すなわち、トナーとの接触を維持した状態で、ピエゾステージが下方に移動することで、カンチレバーが撓むことを示す。更に、ピエゾステージが移動すると、その変位量が $5.2 \mu\text{m}$ で、作用力がゼロに変化する。カンチレバーとトナーが離間することで、カンチレバーに力が作用しない状態に戻るためと考えられる。カンチレバー変位がゼロに戻る直前の作用力、すなわち、図 2-15 において、カンチレバーへの作用力の最大値である 235 nN が、粒子・カンチレバー間の付着力となる。外添

剤コートのような低付着力化の処理を実施していないマイクロ粒子の付着力として、上記の計測値は従来研究の結果と一致するものであり、妥当な結果と考えられる^{(2-8), (2-11)}。なお、図 2-15 において、変位ゼロにおける力が、ゼロではなく、マイナスの値を示しているが、これは、ナノピンセットで把持したトナーが、カンチレバーを押し込んだ状態から、計測を開始していることを示している。計測開始時の押し込み負荷の影響については、図 2-17 にて後述する。

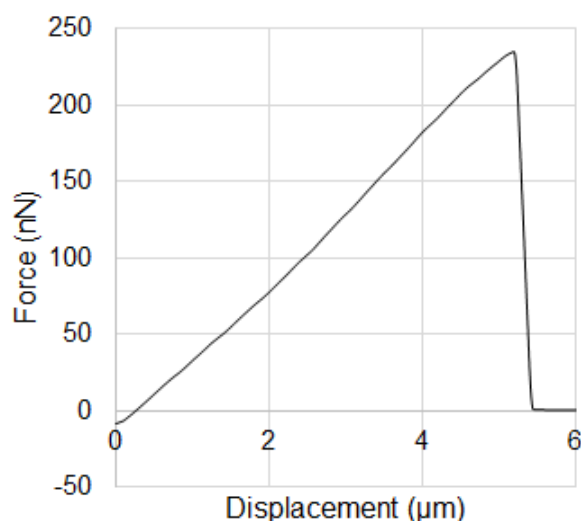


Fig. 2-15 Typical force displacement curve for single particle without silica additives. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

図 2-10 にて提案した計測原理は、フォースカーブ測定中に、ナノピンセットが殆ど変形しないという前提に基づいている。上記の前提が成立しているかを検証するために、ナノピンセットとカンチレバーが接触から離間する際の、両デバイスの変形挙動を観察した。観察は、図 2-5 の水平方向カメラにて実施した。観察においては、ナノピンセットは粒子を把持せず、かつ、アームを閉じた状態に設定した。カンチレバーから離間する際は、上方に $1 \mu\text{m/s}$ の速度でナノピンセットを移動させた。観察はビデオレートで実施したが、ナノピンセットとカンチレバーが接触させて、かつ、静止した状態（図 2-16(a)）、ナノピンセットを移動させて、かつ、ナノピンセットとカンチレバーが接触を維持している状態（図 2-16(b)）、ナノピンセットとカンチレバーが離間した状態（図 2-15(c)）のスナップショットを掲載している。図 2-16(b)から、カンチレバーのみが変形して、ナノピンセットはほぼ変形しないことが分かる。2-3 で記載した通り、ナノピンセットのバネ定数は約 0.6 N/m であり、カンチレバーのバネ定数は 0.06 N/m である。ナノピンセットのバネ定数は、カンチレバーのバネ定数の約 10 倍であり、カンチレバーに対して、ほぼ剛体とみなせると考えられる。図 2-16 から、図 2-10 で示したような、カンチレバー、ナノピンセットの変形挙動も実現されていることを示している。

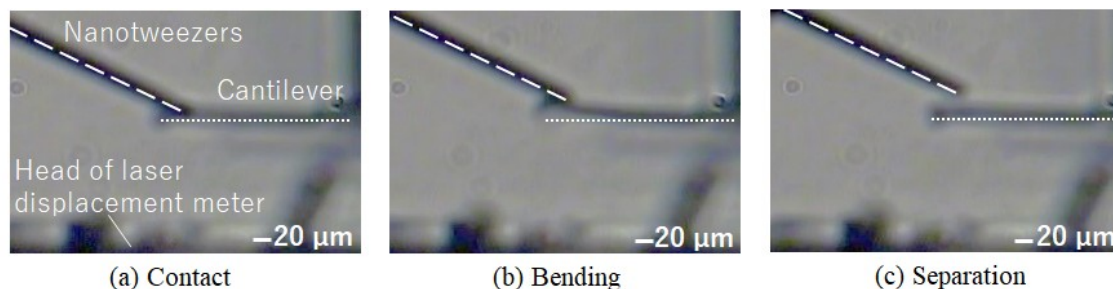


Fig. 2-16 Sequential images of the motion of cantilever retraction from nanotweezers obtained by the horizontal camera. The images show (a) Contact between the nanotweezers and the cantilever, (b) Bending of the cantilever during the nanotweezers retraction from the cantilever, and (c) Separation between the nanotweezers and the cantilever. The dotted lines show the initial position of the cantilever, and the dashed lines show the centerline of the nanotweezers. Note that the nanotweezers did not grip a particle in these images and that the arms of the nanotweezers were closed. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

付着力計測値は、カンチレバーと粒子の接触状態に影響を受ける可能性がある。特に、原子間力顕微鏡とは異なり、本計測系では、ナノピンセットとカンチレバーというミクロなデバイスを操作することで、粒子と対向物（カンチレバー）を接触・離間させているため、接触状態の安定性が計測値に与える影響について、検証される必要がある。そこで、カンチレバーと粒子の接触状態に影響する可能性のある、カンチレバーに対する粒子の押し込み負荷と、計測中のピエゾステージの移動速度の測定値に与える影響を評価した。

図 2-17 に、カンチレバーに対する押し込み負荷と付着測定値と関係を示す。押し込み負荷は、トナー粒子をカンチレバーに接触させた際の、カンチレバー変位とカンチレバーのバネ定数から算出している。図 2-17 から、押し込み負荷が $0 \sim 10 \text{ nN}$ の範囲では、付着力測定値に影響がないことが分かる。図 2-18 にピエゾステージの移動速度と付着力測定値の関係を示す。図 2-18 から、ピエゾステージの移動速度が $1 \sim 20 \text{ } \mu\text{m/s}$ の範囲では、付着力の測定値はほぼ変化しないことが分かる。何れの結果ともに、安定した計測が実施できる条件が示されている。上記の押し込み負荷、ピエゾステージ速度の範囲にて計測を実施すべきと考えられる。

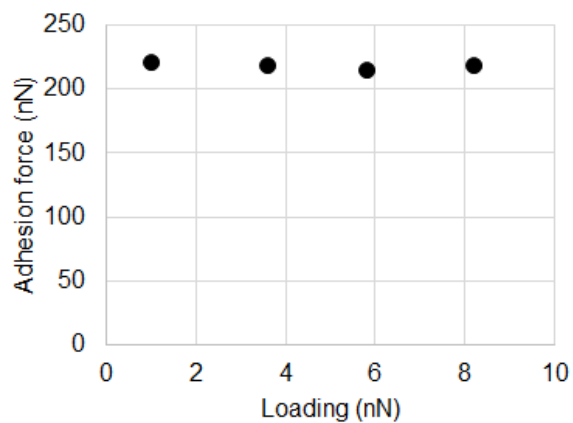


Fig. 2-17 Loading force dependence of adhesion force obtained by the proposed system. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

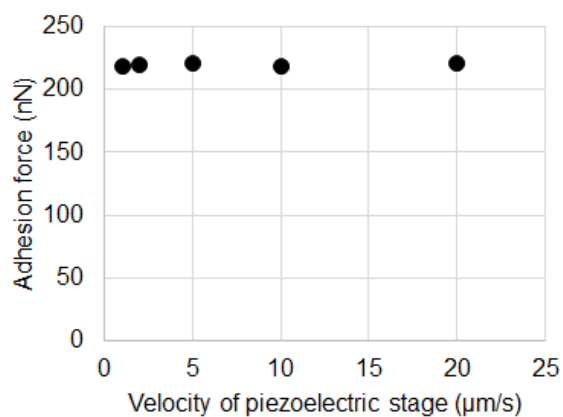


Fig. 2-18 Velocity of piezoelectric stage dependence of adhesion force obtained by the proposed system. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

図 2-19 は、外添剤の有無による付着力差を、本手法で評価した結果である。測定時のピエゾステージの移動速度は、 $10\ \mu\text{m/s}$ である。各粉体から、ランダムに選択した 5 粒子について、測定を実施している。図 2-19 のサンプル番号は、付着力の大きさによって、昇順にソートしており、測定順でないことに留意されたい。

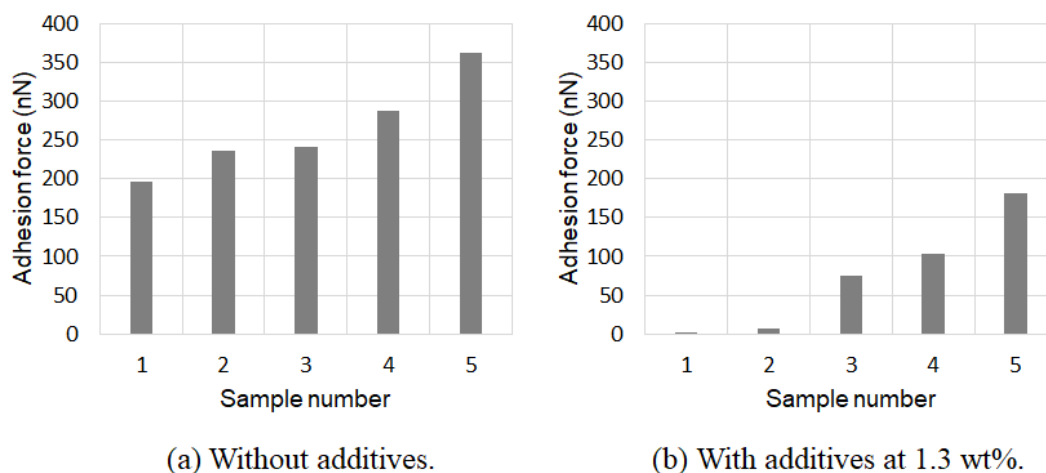


Fig. 2-19 Comparison of adhesion force for the toner particle with and without external additives, as obtained by the proposed system: (a) measurement result for particles without external additives and (b) measurement result for particles with external additives at 1.3 wt%. Note that the samples in this figure have been numbered in ascending order according to the measured force. Reproduced from Ref (2-8), with the permission of AIP Publishing.

図2-19から、各々の粉体の平均付着力は、外部添加剤を用いていない場合 265 nN、外部添加剤を用いた場合 73 nN と算出できる。粒子表面への外添剤コートによる付着力減少を、本手法で判別できることが分かる。なお、各々の結果における測定値のばらつきは、粒子のサイズや形状、表面組成のばらつきによると考えられる。上記の値は、遠心分離法やコロイドプローブ法による計測結果と一致する^{(2-10) - (2-12)}。

2-6-3 電荷極性判別結果

カンチレバーへの電圧印加によって、粒子の電荷極性を評価した結果を図2-20に示す。電圧印加による作用力の変化分と印加電圧の関係を示した結果である。評価の際は、電圧印加によるカンチレバーの反り、たわみが十分に計測できるまで、粒子をカンチレバーへ近接させている。カンチレバーと粒子の正確な距離は不明だが、横方向カメラの画像から、およそ1~3 μm の範囲に含まれると推測する。図2-13と同様にブローオフ法で-33.2 $\mu\text{C/g}$ の電荷量を持つ電子写真用トナーから、ランダムに選んだ一粒子について評価している。図2-20は、カンチレバーにプラス電圧を印加すると、カンチレバーが粒子側に引き寄せられ、カンチレバーにマイナス電圧を印加するとカンチレバーが粒子と反発するように反ること、すなわち、ナノピンセットで把持した粒子が、マイナス極性であることを示している。

なお、図2-20において、マイナス電圧印加時に比べて、プラス電圧印加時の方が、電圧印加による作用力変化が大きい。これは印加電圧に関わらず、粒子の電荷による鏡像力が、カンチレバーを粒子に引き寄せる方向に作用していることの影響と考えられる。

すなわち、図2-20においては、印加電圧に関わらず、粒子のマイナス電荷が、鏡像力によりカンチレバーを引き寄せている為、プラス電圧印加時には、電界による作用力と鏡像力の和が計測される一方で、マイナス電圧印加時には、電界による作用力と鏡像力の差が計測される。上記の結果、マイナス電圧印加時に比べて、プラス電圧印加時の方が、電圧印加による作用力変化が大きくなる。

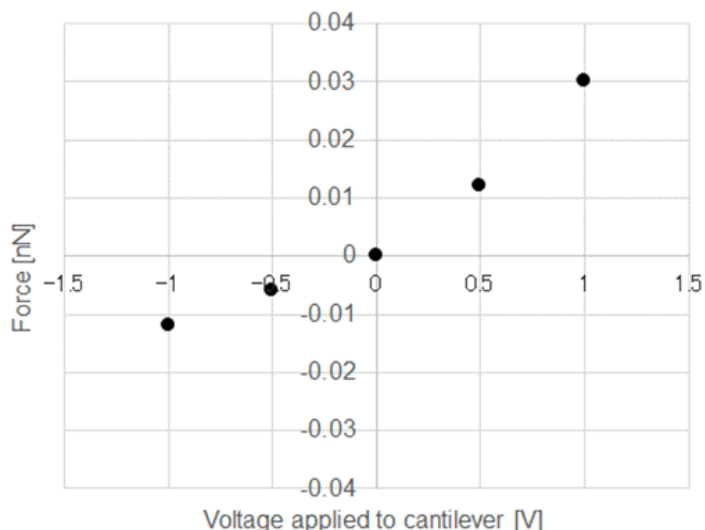


Fig. 2-20 Typical force displacement curve for charged toner. Reprinted from Ref (2-9) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

2-7 考察

2-7-1 ナノピンセット把持による粒子電荷への影響について

本手法にて、鏡像力を計測する際に、懸念となるのは、ナノピンセットが粒子を把持することで、粒子との接触領域の電荷量を変化させることである。そこで、ナノピンセットで把持した粒子を表面電位顕微鏡（KFM）で観察することで、その影響の推定を試みた。

具体的には、付着力計測に用いた真球形状のモデルトナーを、キャリアとの混合攪拌することで帯電させ、シリコン基板上に散布した後、ナノピンセットでの操作によりカーボンテープ上に固定したトナーについて KFM 像を取得した（図 2-22）。図 2-22 中に示したように、KFM 像での左右両端から挟み込むようにトナーをナノピンセットで把持している。レファレンスとして、キャリアとの混合攪拌の後、直接、カーボンテープ上に固定したトナーについても KFM 像を取得している（図 2-21）。

図 2-21 と 図 2-22 とともに、電位像において、数百 mV の負の電位がモデルトナー表面に観察される。一方で、図 2-22 において、ナノピンセットで把持されたと予測される粒子側面の領域において、大きな電位変化は認められず、全体的な電位分布にも、図

2-21 と 図 2-22 で大きな差異は認められない。ナノピンセットのアームとの接触面については、電荷の変化は避けられないと考えられるが、その接触領域はトナー粒子側面の限られた領域であり、KFM の視野内に、含まれていないものと推測される。結果として、図 2-14 のように、ブローオフ法にて電荷量の異なるトナー粒子について、鏡像力の差異が表れていると考えられる。

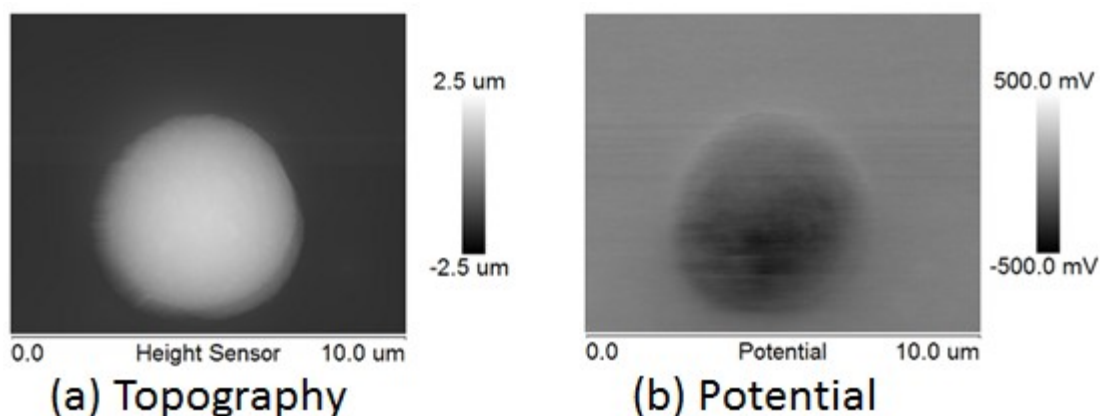


Fig. 2-21 KFM images (a), (b) of toner without gripping by nanotweezers. Reproduced from Ref (2-13), with the permission of The Imaging Society of Japan. The Imaging Society of Japan copyright owners of the *Journal of the Imaging Society of Japan*

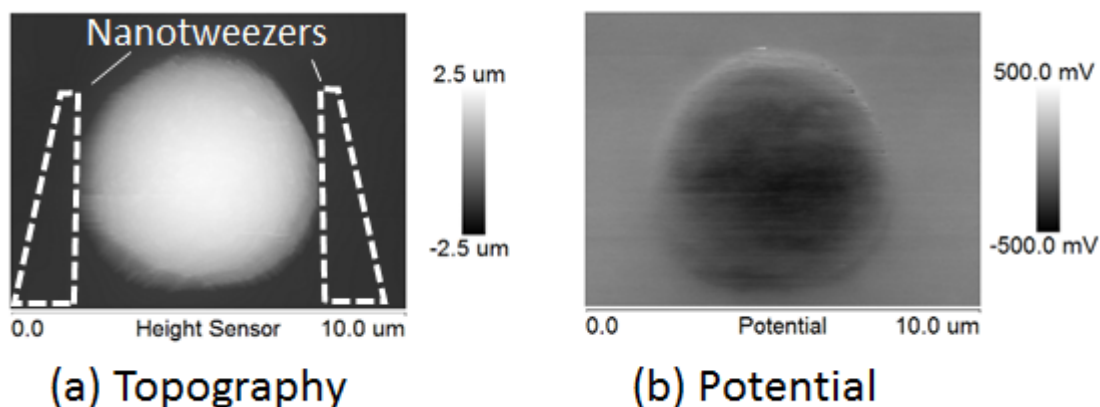


Fig. 2-22 KFM images (a), (b) of toner with gripping by nanotweezers. Reproduced from Ref (2-13), with the permission of The Imaging Society of Japan. The Imaging Society of Japan copyright owners of the *Journal of the Imaging Society of Japan*

2-7-2 計測スループットについて

本研究の目的の一つは、単一粒子の付着力・電荷量（鏡像力）計測を、高スループットで実現することだが、本章においてだけでも、コロイドプローブ法に比べて、多数の

粒子の計測を実現可能性なことが示されている。例えば、図 2-14 は 28 粒子の鏡像力の計測結果を、図 2-19 は 10 粒子の付着力計測結果を示しているが、同数の粒子のコロイドプローブを作製することは多大な労力を要する。筆者の経験から、エポキシ樹脂の乾燥時間も含めて、一つのコロイドプローブを準備するためには約 1 時間が必要とされ、計測まで含めると、約 1.5~2 時間が必要とされる。仮に 40 粒子を計測する場合、トータルで 60~80 時間を必要とする。一方で、本研究にて提案する手法であれば、1 粒子あたり数分で計測可能である。1 粒子を 5 分で計測する場合、40 粒子の計測では、トータルで必要とする時間は 3 時間 20 分である。以上の結果は、本手法が、コロイドプローブ法に比べて、非常に高い計測スループットを有することを示す。

2-7-3 計測感度・計測レンジについて

本計測システムにおいて、力の測定感度は、原子間力顕微鏡と同様に、カンチレバーのたわみ測定の感度によって決まる。現状のシステムに実装されているレーザー変位計の分解能は 1 nm である。例えば、鏡像力測定においては、バネ定数 0.006 N/m のカンチレバー(オリンパス社製カンチレバーBL-RC150VB)を用いているため、力測定感度は、0.006 nN である。なお、光テコ技術を使用する、一般的な原子間力顕微鏡の変位分解能は 0.1 nm 未満であるため⁽²⁻¹⁴⁾、本計測システムの測定感度は、原子間力顕微鏡の 1/10 である。特に、鏡像力計測においては、図 2-13 に示されているように、遠距離では 0.01 nN オーダーの力を計測する必要があるため、今後、カンチレバーのたわみ測定の感度は改善していくことが望ましい。

力の計測レンジ、すなわち、最大計測値も、原子間力顕微鏡と同様に、カンチレバーの撓みを微小変形(small deformation)とみなせる範囲で決まる。すなわち、カンチレバーに発生する応力が、その変位の一次関数で表現できる範囲の変位量で決まる。現状のシステムで用いている、オリンパス社製カンチレバーOMCL-RC800PB(バネ定数 0.06 N/m)は、長さ 200 μm であるが、同様の長さのカンチレバーの場合、撓み量が 10 μm 以下の範囲において、微小変形モデルが適用可能であることが、Su らによって、報告されている⁽²⁻¹⁵⁾。したがって、たわみ量 10 μm での付着力 600 nN が、本付着力計測システムにおける最大計測値となる。ミクロン粒子を計測するという目的に対しては、概ね、十分な計測範囲であると考えられるが、数十ミクロンの径を有するより大きな粒子や、高粘着性のより高い付着力を有する粒子の計測を実現するためには、改善が必要となる可能性がある。

2-7-4 適用可能なカンチレバーについて

構築した計測システムは、市販のカンチレバー全般を取り付け可能な仕様に設計されている。一方で、計測を成立させるためには、以下の限定を考慮して、カンチレバーを選定する必要がある。

鏡像力計測においては、カンチレバーに鏡像電荷が誘導される必要があるため、導電性コートしたカンチレバーを選定しなければならない。電荷極性を判別する際においても、カンチレバーへ電圧を印加する必要があるため、同様に、導電コートしたカンチレバーを選定する必要がある。

付着力計測においては、以下 2 点の限定を考慮する必要がある。

一点目は、カンチレバーの表面材料に対する限定である。本手法の付着力測定については、粒子とカンチレバーの表面材料との付着力を計測する。コロイドプローブ法では、AFM 装置内で基板を変えられるが、カンチレバー材料、もしくは、カンチレバーにコート可能な材料は必ずしも多くない為、計測対象の材料が限定される。市販のカンチレバーの表層材料としては、Si, SiN, Al, 白金, ダイヤモンドライクカーボンがあり、更には、研究ベースでは、ポリマーベースのカンチレバーが検討されている⁽²⁻¹⁶⁾。これらの材料に対する付着力計測は実現できる可能性があるが、あらゆる材料に対する付着力を計測できるわけではないことに留意すべきである。寧ろ、本計測システムの適用としては、同一の基板材料に対して、粒子間の付着力の差異を定量的に比較、検証できる技術として、活用すべきと考えられる。

二点目は、カンチレバーのバネ定数に対する限定である。現状の計測システムでは、カンチレバーのバネ定数が大きくなるほど、計測中にナノピンセットも変形しやすくなり、計測感度の低下、もしくは、計測の不成立が起こりやすくなる。付着力の計測範囲は、カンチレバーのバネ定数に決定される為、現状のナノピンセットでは、本検討で用いたカンチレバーより高バネ定数のカンチレバーを適用することは困難である。数十ミクロンの径を有するより大きな粒子や、高粘着性のより高い付着力を有する粒子の測定を可能とするためには、より高バネ定数の MEMS ピンセット、マイクログリッパー等を選定する必要がある。

2-8 まとめ

AFM カンチレバーとナノピンセットを用いた単一粒子フォースカーブ計測システムを構築した。具体的には、ナノピンセットによる単一粒子のサンプリングシステムに、カンチレバーを保持する独自の微小力計測ユニットを搭載した、計測システムを構築した。上記の計測システムにより、マイクロピンセットによる粒子サンプリングと、カンチレバーによるフォースカーブ計測がシームレスに実施される。コロイドプローブ法では困難な短時間、かつ、in-situ のフォースカーブ取得を実現されることを示した。

鏡像力計測原理の検証としては、帯電したモデルトナーについて、ブローオフ法による電荷量の水準とともに、数 μm オーダーでの遠距離で作用する鏡像力が増加することを示した。付着力計測原理の検証としては、本計測システムにて、フォースカーブ測定におけるカンチレバー、ナノピンセットの変形挙動を観察し、狙い通りに、ナノピンセットはほぼ変形せずに、カンチレバーが撓む様子を検証できた。外添剤コートによる付

着力の差異を判断できることを確認した。更に，粒子とカンチレバーの近接状態にて，カンチレバーへ正負の電圧を印加し，カンチレバーへの作用力を評価することで，粒子の電荷極性を判別できることを示した。

第3章 MEMS ピンセットを単一電荷量計測手法 - 電荷量算出のための解析モデル

要旨

原子間力顕微鏡のフォースカーブから粒子電荷量を求めた西谷らの先行研究を参考に、2章にて得られた微小力計測システムでの計測結果を基に電荷量を算出する手法を確立した。具体的には、粒子表面の電荷の不均一性を考慮し、電荷量と仮想的な電荷中心をパラメーターとするモデルを導入した。上記のモデルにより、得られた鏡像力カーブを精度良くフィッティングできることを示した上で、帯電の水準を変えた電子写真用モデルトナーについて、電荷量を算出した。得られた電荷量が、既存の電荷量計測手法であるブローオフ法と定性的に一致することを確認できた。

3-1 緒言

2章にて、単一粒子を MEMS ピンセットで採取し、カンチレバーと対向・近接させて、鏡像力を計測できることを示した。本章では、上記の鏡像力から電荷量を算出する手法について研究した結果を述べる。

本研究における具体的な解析モデルについては、西谷らの先行研究を参考としている⁽³⁻¹⁾。西谷らは、電荷が粒子表面に不均一に存在することを前提として、AFM のコロイドプローブ法における、ガラスビーズと金属平板の電氣的相互作用を解析している。すなわち、表面が均一帯電している真球粒子においては、その電荷量の総和と等量の点電荷が、粒子中心に存在することと等価であるが、西谷らは、粒子表面の不均一な電荷分布を、仮想的な点電荷で置き換え、かつ、点電荷の位置を変数として扱う。すなわち、このモデルにおいては、粒子毎の帯電の不均一性を仮想的な点電荷で置き換えるため、その存在位置も粒子毎に決定される。西谷らは、上記の不均一帯電モデルを基に、AFM のコロイドプローブ法で取得される鏡像力を精度良くフィッティングできることを報告している。

高抵抗の樹脂粒子がランダムな接触を繰り返して電荷を取得するという摩擦帯電のプロセスを考慮すると、表面の電荷量分布が不均一であると仮定することは妥当と考えられる。電子写真技術においては、トナーの付着力と表面電荷分布の定量比較から、トナー表面の帯電分布は不均一であることを示唆する研究結果が複数存在することも、不均一帯電モデル採用を支持するものと考えられる^{(3-2), (3-3)}。更に、原子間力顕微鏡の電位イメージングである表面電位顕微鏡 (KFM) にて、トナーの表面電位分布が不均一であることを直接観察した報告も存在する^{(3-4), (3-5)}。

西谷らの検討は、鏡像電荷が誘起される対象が、剛体と推測される金属基板である。一方で、提案する手法においては、鏡像電荷が誘起される対象が、弾性体であるカンチレバーである (図 3-1)。このような計測系の違いがあるが、西谷らの検討も、筆者らの

検討も、相互作用する2物体間の距離を変えながら、カンチレバーの変形量から鏡像力を求める点では同じである。故に、提案する計測システムに、西谷らのモデルを適用することは可能と考えられる。

本章では、2章で得られた鏡像力カーブに、上記のモデルを適用し、電荷量を算出できることを示す。均一帯電モデルと不均一帯電モデルでのフィッティング結果を比較し、不均一帯電モデルの有効性を示す。不均一帯電モデルにより求めた電荷量が、ブローオフ法から得られる電荷量と定性的に一致することを示す。

3-2 電荷量算出のための解析モデル

上述の通り、西谷らのモデルは、原子間力顕微鏡のフォースカーブから、電荷量を算出するモデルである。原子間力顕微鏡ではカンチレバーに粒子が固定されるのに対して、本計測系では粒子はナノピンセットで把持されて固定される（図3-1）。すなわち、いずれの系も、2物体間に鏡像力が作用した結果、変形するのはカンチレバーだが、原子間力顕微鏡ではカンチレバーに粒子が固定され、本計測系では、カンチレバーには粒子は固定されない。以上のように、両手法で、計測系を構成する要素と、要素間の位置関係が異なるため、西谷のモデルを筆者らの手法に適用する為には、算出式のパラメーターを再定義する必要がある。

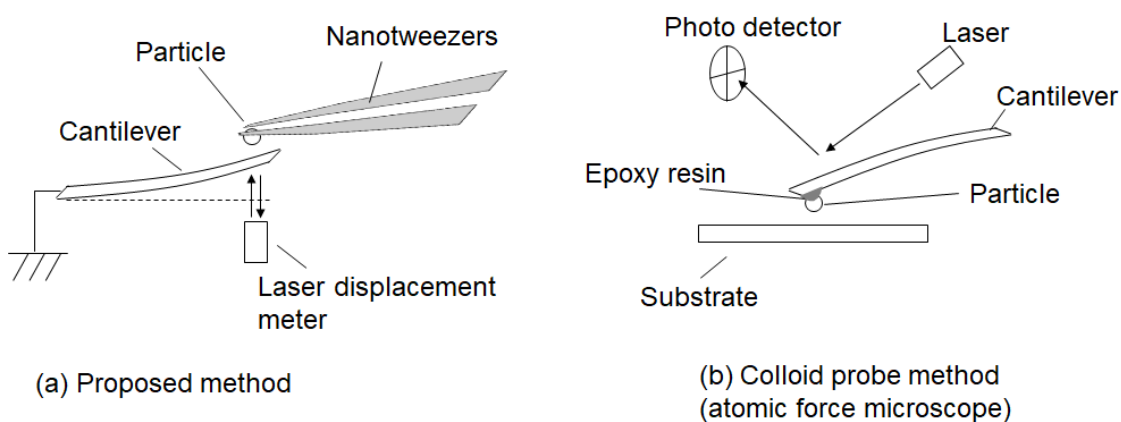


Fig. 3-1 Concept of proposed measurement technique. Identical to Fig. 1-7 in section 1.

計測開始時のカンチレバーとトナーの距離を d 、カンチレバーのバネ定数を k 、トナーの電荷量を q 、トナー底面からの仮想電荷中心位置までの距離（仮想電荷中心）を r 、ピエゾステージの移動距離を x 、カンチレバー変位を y 、空気の誘電率を ϵ とする（図3-2）。トナーの電荷に起因する鏡像力と、鏡像電荷による変形でカンチレバーに発生する応力とのつりあいを考えると、式(1)が成り立つ。本計測システムで得られる、カンチレバー・トナー間距離 d に対する作用力 ky の変化、すなわち、鏡像力-距離曲線の計測結果に、式(1)をフィッティングすることで、電荷量 q 、及び、仮想電荷中心 r が求め

られる。フィッティングは、最小二乗法を用いて実施する。

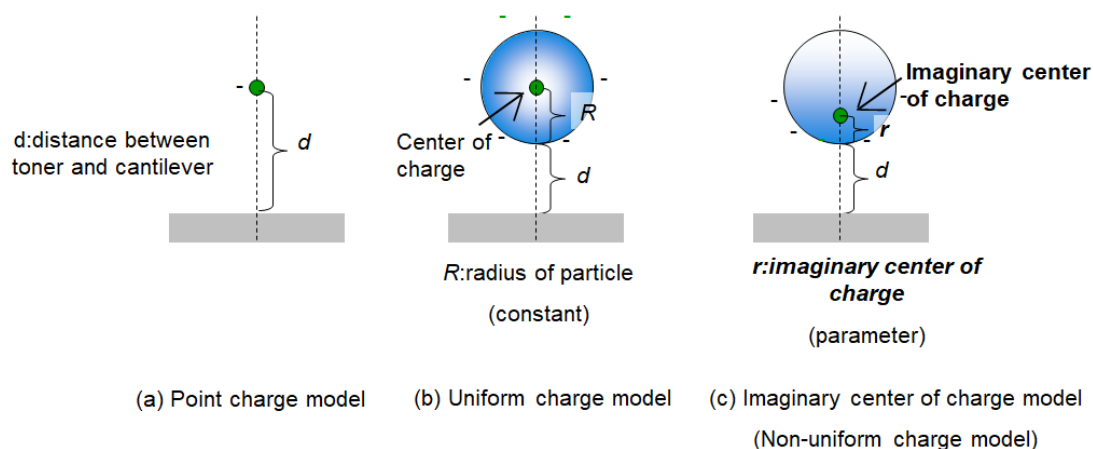


Fig. 3-2 Calculation model for single particle charge. Reprinted from Ref (3-6) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

$$\frac{1}{16\pi\epsilon} \frac{q^2}{(d+r-x-y)^2} = ky \quad (1)$$

3-3 結果と考察

第2章にて得られた鏡像力計測結果を用いて、上記の電荷量算出モデルの妥当性を検証する。

第 2 章の図 2-13 の鏡像力計測結果について、均一帯電モデルでフィッティングを試みた結果を図 3-3 に示す。計測した粒子の長径，短径は，図 3-4 の光学顕微鏡観察結果が示すように，それぞれ $6.0 \mu\text{m}$ ， $5.8 \mu\text{m}$ である為，均一帯電モデルでは，粒子半径を $r=2.9 \mu\text{m}$ とみなして，検討する。

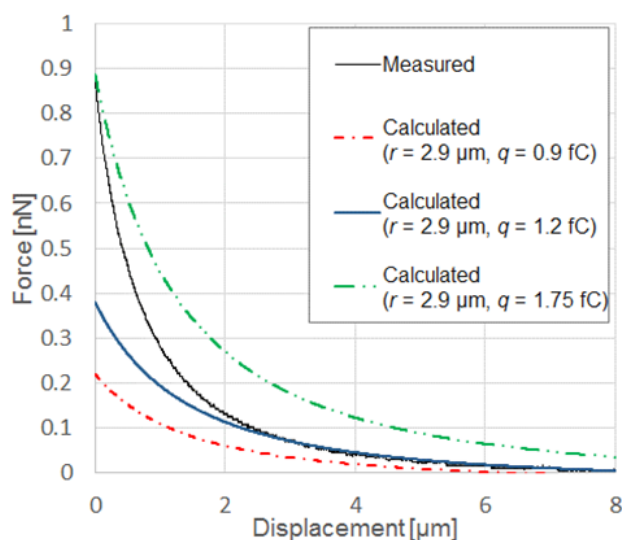


Fig. 3-3 Results of fitting measured data to force displacement curves calculated using the uniform charge model. Reprinted from Ref (3-6) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

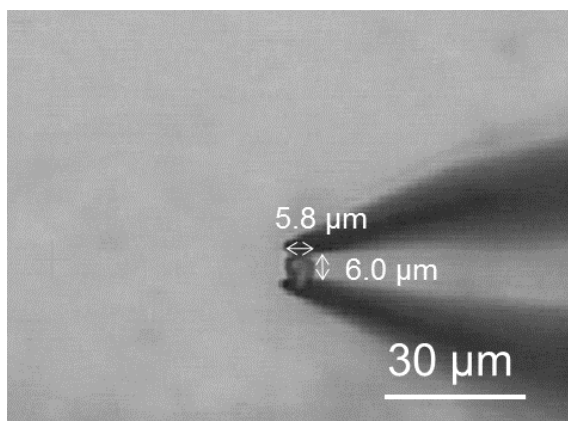


Fig. 3-4 Optical microscope image of the measured toner particle. Reprinted from Ref (3-6) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

均一帯電モデルでは、電荷中心が粒子の平均半径 ($r=2.9 \mu\text{m}$) に一義的に決まる為、電荷量のみが変動パラメータとなる。図 3-10 は、 1.2 fC の電荷を有するフィッティング結果が、比較的長距離の領域 ($4\sim 8 \mu\text{m}$) では測定値と一致するものの、近距離の領域 ($0\sim 4 \mu\text{m}$) では一致しないことを示している。一方で、 1.75 fC 電荷を有するフィッティング結果は、粒子とカンチレバーとの間の接触点以外の距離では測定値と一致しない。これらの結果は、均一電荷モデルにおいて、電荷量を変化させても、実測値の方が、距離に対する力の変化率が大きい為に、フィッティングが困難なことを示している。より

具体的には、実測の粒子半径よりも、カンチレバーと電荷位置が近づかなければ、計算値と実測値が一致しないことを示している。

図 3-5 に、不均一帯電モデルに基づいた、鏡像力カーブへのフィッティング結果を示す。図 3-2 に示した通り、不均一帯電モデルには、電荷中心と電荷量という 2 つのフィッティングパラメータがあるが、図 3-5 では、電荷量を 0.94 fC に固定して、3 つの異なる電荷中心に対する鏡像力カーブを計算している。均一帯電モデルの結果と異なり、図 3-5 においては、電荷中心 $1.61 \mu\text{m}$ 、電荷量 0.94 fC の場合、測定値とフィッティング結果は一致することがわかる。

図 3-4、図 3-5 は、粒子毎に得られる鏡像力カーブの力の変化率から、仮想電荷中心の位置が決まり、電荷量が作用力の相対的な大きさで決まることを示している。すなわち、本計測システムで得られる鏡像力カーブのフィッティングにおいて、電荷量と仮想電荷中心という二つのパラメータが必要であり、不均一帯電モデルが電荷量算出の為に適したモデルであることを示している。

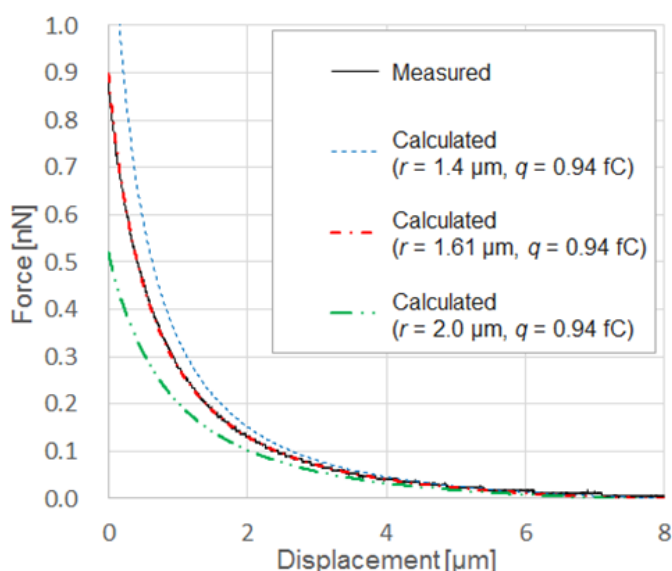


Fig. 3-5 Results of fitting measured data to force displacement curves calculated using the nonuniform charge model. Reprinted from Ref (3-6) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

2 章の図 2-14 の鏡像力計測結果から、上記のモデルに基づき、電荷量を算出した結果を図 3-6 に示す。ブローオフ法で計測した Q/M とともに、鏡像力から算出した電荷量も大きくなるのがわかる。既存手法で電荷量水準の差異を確認できているトナーについて、前章の鏡像力計測技術、及び、電荷量算出モデルを適用し、同様の傾向が得られることがわかる。

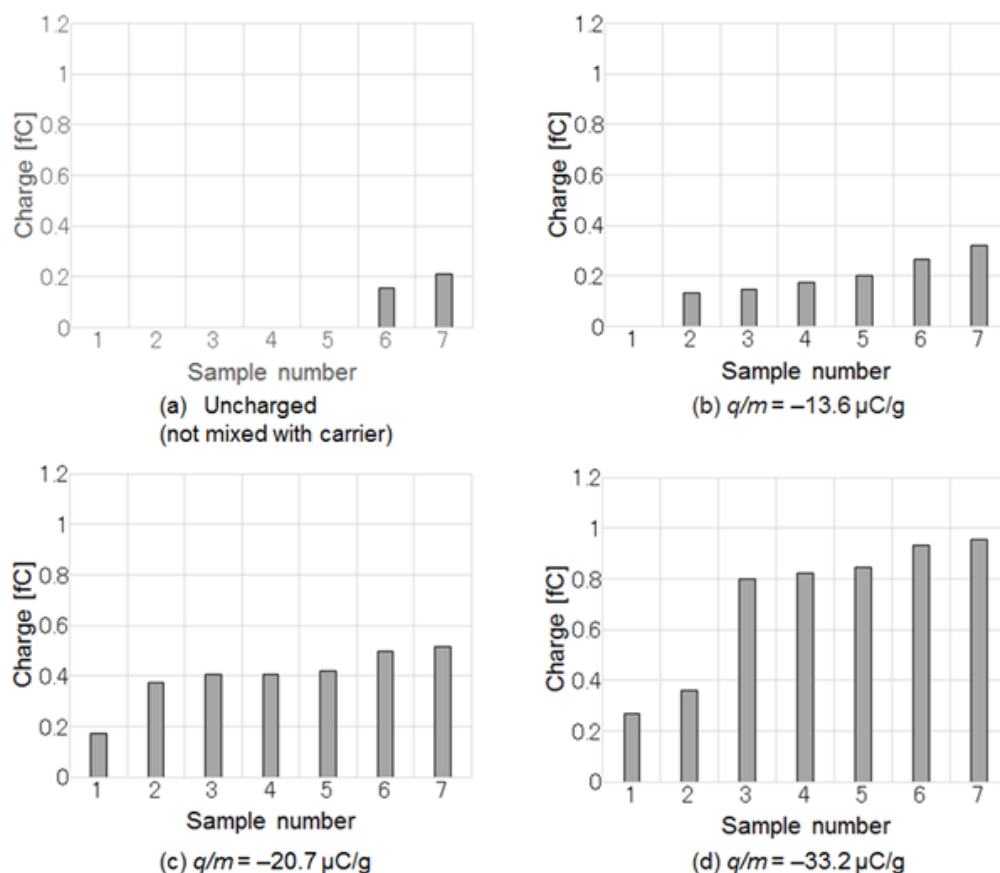


Fig. 3-6 Charge calculation results obtained using the nonuniform charge model. The charge along the vertical axis was calculated from the image force obtained using the proposed technique, and the charge-to-mass ratios q/m given below each graph were obtained using the blow-off method. Reprinted from Ref (3-6) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

ブローオフ法での計測値を取得している図3-6 (b), (c), (d)について、平均値を算出し、ブローオフ法との計測値と比較した。比較結果を図3-7に示す。ブローオフ法は、質量あたり電荷量(Q/M)として計測されるが、図3-7においては、トナーの比重と平均粒子径から、1粒子あたりの電荷量に換算して記載している。図3-7から、ブローオフ法による計測値と、提案の手法による電荷量算出値が、オーダーが等しく、かつ、ほぼ比例の関係にあることがわかる。

一方で、両手法間で電荷量の絶対値は一致しない。これは電荷量算出のモデルではなく、鏡像力の計測値の原因があると考えられる。一つの可能性としては、鏡像力を求める際に用いたカンチレバーのバネ定数がメーカー公称値であり、必ずしも真値と等しくないことが考えられる。例えば、Langloisらは、校正後のバネ定数はメーカー公称値に対して、最大300 %異なることを報告している⁽³⁻⁷⁾。また、KFM像では、直接、観察さ

れなかったが、2-6-5で考察したように、ナノピンセットのアームと粒子の接触面での電荷散逸が発生している可能性もある。同一粒子表面上でも、カンチレバーから遠方に位置する電荷に起因する鏡像力は、検出しにくくなることも予想される。上記の各々の課題が、鏡像力計測値の定量性に与える寄与を、今後、明確にする必要があると考えられる。

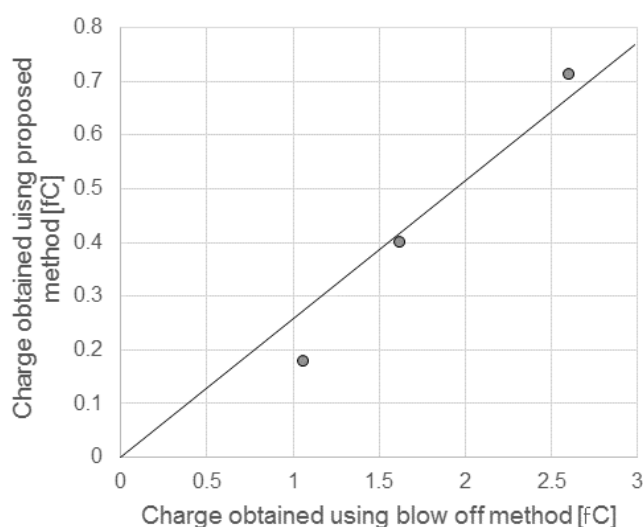


Fig. 3-7 Comparison of the charge of a single toner particle obtained using the proposed technique and the blow-off method. Reprinted from Ref (3-6) with permission of IS&T: The Society for Imaging Science and Technology sole copyright owners of the *Journal of Imaging Science and Technology*

上記のように得られる結果が定性的であっても、本計測手法により、粒子間の電荷量の差異を議論することは、十分に可能と考えられる。例えば、電子写真技術において、非画像部にトナーが付着する地汚れという現象が存在する。その発生原因としては、一般的には、トナーの帯電不良や、ファンデルワールス力の増加等が予想される。本手法により、地汚れトナーの帯電量を計測すれば、相対的な比較であっても、発生原因が帯電不良によるものか否かを明確に判断できると考えられる。

3-4 まとめ

MEMS駆動のマイクロピンセットと原子間力顕微鏡用カンチレバーによる微小力計測システムでの計測結果を基に、電荷量を算出する手法を確立した。粒子表面の電荷の不均一性を考慮したモデルにより、フォースカーブを精度良くフィッティングできることを示した。得られた電荷量がブローオフ法と定性的に一致することから、本手法を用いて粒子間の電荷量比較が可能であることを検証できた。一方、計測値の絶対値につい

では、ブローオフ法とは、3～4倍の差異が存在している．カンチレバーのバネ定数を校正したうえで、鏡像力計測の定量性に関する考察が必要と考えられる．

第4章 MEMSピンセットを用いた単一粒子接触試験法の開発と帯電性評価への応用

要旨

MEMS ピンセットと原子間力顕微鏡 (AFM) カンチレバーを用いて、単一粒子の接触帯電を評価するシステムを開発した。具体的には、第 2 章記載の単一鏡像力計測システムに、3 軸ピエゾステージを用いたミクロな接触試験工程を組み込むことで上記の評価を実現した。電荷量は第 2 章記載の不均一帯電モデルにより導出した。本評価システムにより、接触回数、押込み負荷を管理した条件下で、外添剤量が異なる電子写真モデルトナーの接触帯電の差異を評価した。その結果、外添剤被覆で、トナー・基板間の接触面積が減少することにより、接触帯電量が減少する傾向を明らかにした。

4-1 緒言

第 2 章で構築した単一粒子の鏡像力、付着力計測システムに接触試験機構を導入することで、単一粒子トライボロジー評価システムを構築した研究について述べる。具体的には、マイクロ粒子の接触帯電挙動を、一粒子レベルで評価可能とするシステムを構築した研究について述べる。

接触帯電、もしくは、摩擦帯電は、古来より知られている物理現象である⁽⁴⁻¹⁾。日常生活において、実感することも多く、また、第 1 章で既述したように、電子写真技術の、トナーの摩擦帯電のように、工業製品にも利用されている物理現象である。一方で、未だに理解が十分に進んでいない面があり、接触する 2 物体間の仕事関数差により、電子移動が起こるとする仮説等、様々な研究が試みられてきたものの、定量的な予測は難しい。確立された理論があるとは言い難い^{(4-2),(4-3)}。対象とする材料(実サンプル、実製品)で評価しないと、どのような帯電挙動を示すか明らかでないことが多い。理由の一つとしては、再現性のある結果を蓄積することが難しいことが挙げられる。すなわち、接触帯電、摩擦帯電は二つの物体間の、接触している材料、面積、荷重、接触時間などの要因に依存すると考えられるが、これらの因子をマクロな実験で管理することは困難であり、その結果、再現可能なデータが蓄積されず、確たる理論構築が進まなかったものと推測される。

上記のような課題を解決する為、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて接触帯電を研究した報告が複数存在する。すなわち、カンチレバー・基板間の力を管理できる原子間力顕微鏡の利点を活かして、カンチレバーと基板との接触により電荷を発生させ、AFM を用いて帯電状態を観察するという研究アプローチである。発生させた電荷は、原子間力顕微鏡の帯電イメージング機能である静電気力顕微鏡 (EFM) やケルビンプローブ力顕微鏡 (KFM) 法で可視化している⁽⁴⁻⁴⁾。Terris らは、Ni チップと PMMA 間の接触帯電を観察し、帯電領域が予想される接触面積より大きいことを報告している⁽⁴⁻⁵⁾。森田らは、電圧印加された導電性カンチレバーを SiO₂ 基板と接触させることによって発生した電

荷を観察している⁽⁴⁻⁶⁾. Sun et al.は、異なる負荷条件でカンチレバーと SiO₂ 基板との間の摩擦によって発生した電荷を観察している⁽⁴⁻⁷⁾.

更に、上記の研究アプローチに、コロイドプローブを組み合わせて、粒子の接触帯電を研究した報告も存在する. Gady らは、ポリスチレン粒子のコロイドプローブにより、配向性グラファイトと金について、接触帯電の差異を報告している⁽⁴⁻⁸⁾. Eve らは、サルブタモール粒子が PTFE と繰り返し接触により帯電することを報告している⁽⁴⁻⁹⁾. Bunker らは、ガラス上でラクトース粒子を走査させることで、同一位置での接触の繰り返しよりも、大きな電荷が生成されることを報告している⁽⁴⁻¹⁰⁾.

一方で、前章までに記載したように、コロイドプローブは作製に時間を要するため、評価スループットが非常に低い. 上記の一連の研究でも、コロイドプローブを用いる以上、同じ課題が存在する. 結果として、粒子の径、材料、表面粗さ等を変えた検証は困難であり、研究範囲は限定される.

また、原子間力顕微鏡を用いずに、単一粒子の接触帯電を研究した報告も一部に存在する. 渡辺らは、粒子とターゲット基板とを衝突させ、生成した電荷量を計測している⁽⁴⁻¹¹⁾. 衝突速度と生成電荷量の関係を調べているが、接触条件は 1 回の接触事象による電荷量しか評価できないため、粒子表面の位置を変えて基板と接触させることはできず、マクロな粒子の接触現象を模擬した評価を実現することは難しい. また、Park らは、光トラップで粒子を操作して接触帯電を評価している⁽⁴⁻¹²⁾. このアプローチであれば、原理的には、様々な接触条件下での粒子の帯電が研究できる. 一方で、光トラップの用途は、液体中に粒子を捕獲することに限定されているように、粒子操作の為に、粒子に作用可能な力は非常に小さい. すなわち、光トラップでの粒子への作用力は 1~100 pN であり⁽⁴⁻¹³⁾、一般的な粒子付着力である数 nN~数百 nN よりはるかに小さい. 故に、操作可能な粒子は、付着力の低い材料に限定される. また、接触時の粒子への荷重を上げることも困難である.

以上の背景を鑑みて、本研究では、MEMS ピンセットで単一粒子を接触帯電させて、その生成電荷量をシームレスに計測できるシステムを提案する. 第 2 章、第 3 章で構築した電荷量測定システムに、3 軸ピエゾステージにより単一マイクロ粒子と基板を接触帯電させるプロセスを導入することで、一粒子の接触帯電性を評価するシステムを構築する. MEMS ピンセットによるマニピュレーションと電荷量計測を連続して動作可能とすることで、粒子・基板間の接触負荷、接触時間、接触距離を管理した状態での接触帯電評価が可能となり、より再現性のある結果が取得可能となる. 2 章と同様に、本評価システムにおいても、コロイドプローブ法による接触帯電評価と比較して、大幅なスループット改善が実現される. MEMS ピンセットでの機械的把持により粒子を操作させるため、粒子材料もほぼ限定されず、また、様々な接触パターンでの評価も可能である.

本章では、上記のシステム構成と、3 軸ピエゾステージを用いた接触試験を中心に、

評価フローを述べる。また、本システムでは、カンチレバーには、より高感度に電荷量を計測するために市販品を FIB 加工したカンチレバーを用いている。その作製方法と計測感度の検証結果を述べる。接触帯電評価システムの検証として、外添剤コートによる接触帯電性の差異について評価した結果を考察する。

4-2 評価フローとシステム構成

4-2-1 全体システム

第 2 章で構築した電荷量測定システムに、3 軸ピエゾステージを導入することで、一粒子の接触帯電と電荷量計測をシームレスに実現するシステムを構築した。具体的には、ナノピンセットでの粒子サンプリングの後に、3 軸ピエゾステージによる接触帯電試験プロセスを導入し、更に、一粒子電荷量計測をおこなうことで、一粒子の接触帯電評価を実現した（図 4-1）。

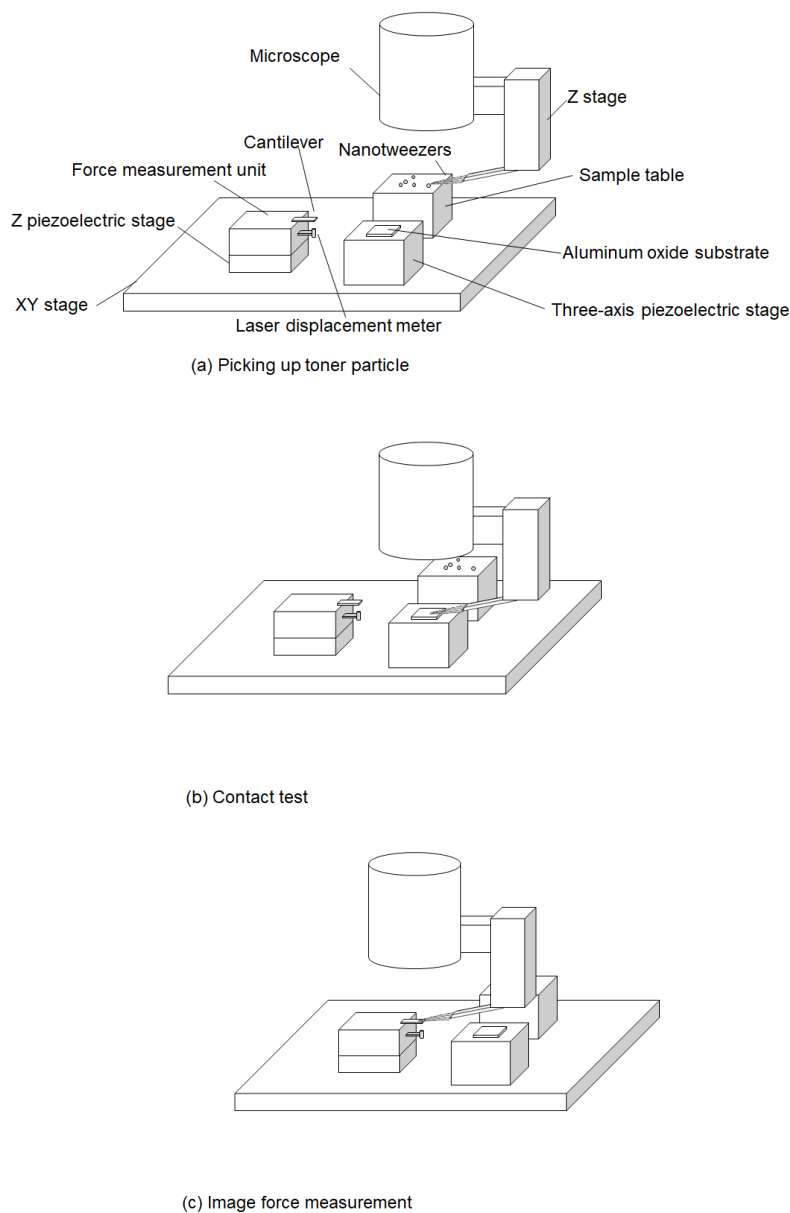


Fig. 4-1 Experimental apparatus for evaluating the contact electrification of a single particle: (a) Picking up a toner particle; (b) Contact test; (c) Image force measurement. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

なお、本評価においては、極めて微小な摩擦帯電量を評価するため、図 4-1 の計測システムをパイプとビニールカーテンで覆い、温度・湿度を管理した。結果として、全ての評価を、温度 28～30 °C、湿度 30～40 RH%の範囲で実施した。

4-2-2 評価フロー

以下に、具体的な評価フローを記述する。

4-2-2-1 粒子サンプリング

粒子サンプリングは、第 2 章と同様の方法で実施する。すなわち、光学顕微鏡で得られる画像を基にナノピンセットによる粒子の把持やナノピンセットとカンチレバーとの位置調整等の操作する。粒子をナノピンセットにより採取する際は、確実に粒子底面がカンチレバーに接触するように、ナノピンセットを粒子近傍でシリコン基板と接触させ、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 上方へ移動させる。ナノピンセットと基板との間の接触は、ナノピンセットの近接センサによって検知される。具体的には、基板と平行な方向におけるアームの振動に基づいて、ナノピンセットと基板との接触が検知される⁽⁴⁻¹⁵⁾。

4-2-2-2 接触帯電試験

XY ステージ上に設置した 3 軸ピエゾステージにより、粒子を基板と接触させ、帯電させる。3 軸ピエゾステージには、シグマ光機社製 3 軸ピエゾステージ SFS-H60XYZ (CL)、及び、コントローラー FINE-503 (CL) を用いる。

接触試験は、図 4-2 に示すように、接触対象基板を Z 方向、すなわち、粒子側に移動させることから始める。粒子と基板が接触した後、3 軸ピエゾステージは基板を 500 nm 下方させ、粒子から離間させる。その後、X 方向、もしくは、Y 方向に水平移動させて、再び、基板を粒子側に上方させて、粒子と基板を接触させる。以下の検討では、この接触・離間、及び、水平移動のプロセスは合計 40 回実施される(図 4-3)。

粒子と基板との接触は、ナノピンセットの接触センサによって検知可能である。すなわち、ナノピンセットは粒子を把持している状態においても、アームの振動状態から接触検知を機能させられることを筆者らは検証している。具体的な検証結果は 4-4-1 で述べる。

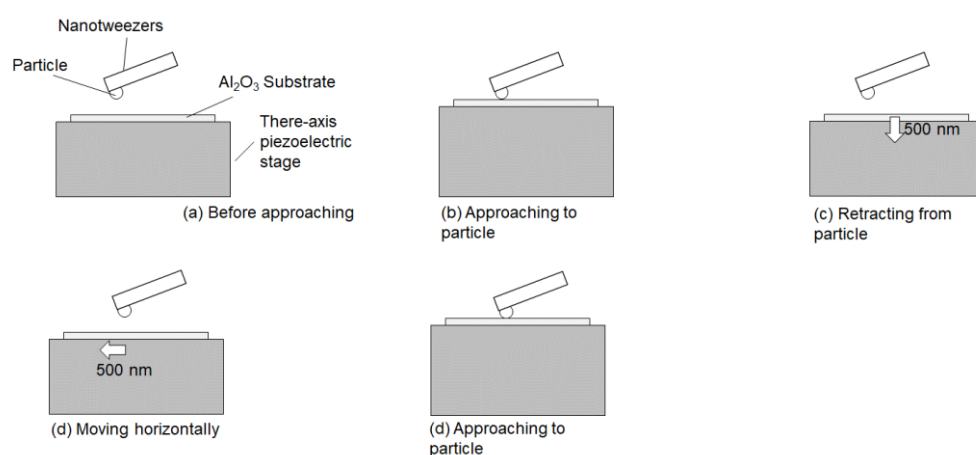


Fig. 4-2 Procedure for a contact test between a toner particle and an aluminum oxide substrate: (a) before approach; (b) approach/contact particle; (c) withdraw from particle; (d) horizontal translation; (e) approach/contact particle. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author.

Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

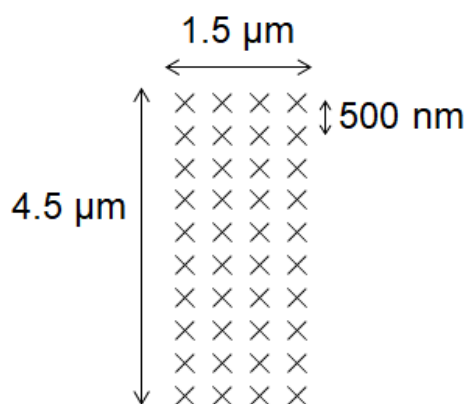


Fig. 4-3 Contact positions on the aluminum oxide substrate. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

4-2-2-3 鏡像力計測

接触試験を実施した後，XY ステージにより，微小力測定ユニットを，粒子を把持しているナノピンセットの直下に移動させる．鏡像力の測定方法は，第 2 章の記載内容と同様であるが，本評価では，より微小な電荷を計測できるように，FIB 加工により低バネ定数化させ，計測感度を向上させたカンチレバーを用いている．すなわち，粉末の混合・攪拌等による接触帯電であれば，粒子表面全体が帯電するが，3 軸ピエゾステージを用いた接触試験では，粒子の底部付近のみが帯電する．粒子の電荷量が小さくなることが予想される為，2 章で用いたカンチレバーより，更にバネ定数が低く，鏡像力による撓みが大きくなるカンチレバーを用いている．

具体的には，2 章で用いたオリンパス社製金コートカンチレバー BL-RC150VB (バネ定数: 0.006 N/m, 共振周波数: 13 kHz, 長さ×幅×厚さ: 100×30×0.18 μm) の中央部を図 4-4(a) に示すように，集束イオンビーム (FIB) でミリングすることで，低バネ定数化させている．具体的には，長さ 100 μm, 幅 30 μm のカンチレバーについて，その根元から，長さ 70 μm, 幅 25 μm の領域をミリングしている．レーザー変位計のレーザー (スポットサイズ: 約 20 μm) が反射される領域を確保する為に，カンチレバー先端の領域は加工せずに残している．なお，BL-RC150VB は，現在市販されている中で最も低いバネ定数のカンチレバーである．FIB 加工により，市販で入手可能なカンチレバーよりも，更に，低バネ定数のカンチレバーを準備できることになる．

FIB には，Carl Zeiss 社製 FIB-SEM システム NVision 40 を用いた．イオンビームには Ga イオンを用い，イオン電圧 30 kV, 電流 6.5 nA で照射した．図 4-4(b) に示すように Ga イオンビームはカンチレバーのチップ取り付け面側から照射した．

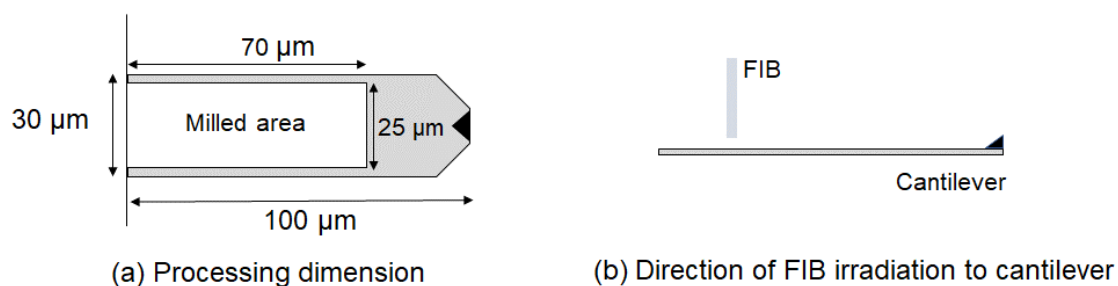


Fig. 4-4. Schematic diagram of focused ion beam (FIB) processing of the cantilever: (a) Dimensions of the processing area; (b) positional relationship between the FIB and the cantilever. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

4-3 評価試料

評価対象の粒子には、粉砕法により作製した負帯電性の電子写真用モデルトナーを用いた。トナーの平均粒子径は約 $5\ \mu\text{m}$ である。FIB 加工カンチレバーの感度を検証する際は、上記のトナーをキャリア粒子と混合させて帯電させている。2 章で記載した通り、キャリアはトナー粒子を帯電させるために、電子写真で用いられる粉体であり、一般的に、その粉末径は、トナーよりも大きい⁽⁴⁻¹⁶⁾。検証では、異なる電荷量のトナーを準備するために、表層コートを変えたキャリア粒子とトナー粒子を混合させている。トナー電荷量は、ブローオフ法を用いて確認している⁽⁴⁻¹⁷⁾。なお、キャリアとの混合時に、トナー粒子に流動性が担保されるように、疎水化処理した平均粒径 約 $10\ \text{nm}$ のシリカ粒子 2.0 wt% をトナー粒子に外添している。また、レファレンスとして、未帯電トナー粒子を評価するために、シリコン基板に散布したトナー粒子も準備している。

Table 4-1 Sample for evaluations

	Sensitivity verification of FIB processed cantilevers	Verification of contact electrification test
Shape of particle	Not spherical	Spherical due to heat treatment
Amount of silica additive	2.0 wt%	0, 0.3, 1.3 wt%
Sample preparation	Charged by mixing with different carrier particles or Uncharged (not mixed with carrier)	—

更に、本評価システムにより接触帯電試験を実施する際は、結果の解釈を容易にするために、上記のモデルトナーを熱処理して球状化している。こちらのモデルトナーにつ

いては、接触試験時に、帯電挙動を変えるために、シリカ粒子の外添剤量を変えている。具体的には、0, 0.3, 1.3 wt%のシリカ粒子を外添している。

粒子の接触対象の基板には、厚さ 1 mm の酸化アルミニウムのプレート (AL-017518, ニラコ社製) を用いた。負帯電性トナーを用いることから、評価対象の粒子には、正帯電し易い材料として、酸化アルミニウムを用いている^{(4-1), (4-18), (4-19)}。参考として、基板表面の光学顕微鏡観察結果を図 4-5 に示す。

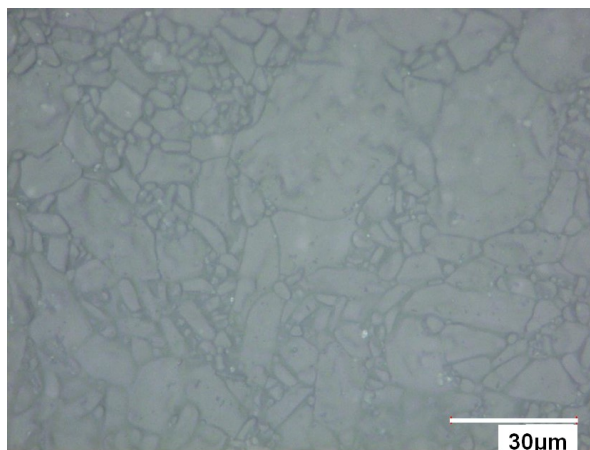


Fig. 4-5. Optical micrograph of the aluminum oxide substrate. Originally published in Ref (4-14)
© 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

4-4 結果と考察

4-4-1 粒子把持状態でのナノピンセット接触検知機能の検証

接触試験における粒子と基板との接触状態を管理するために、粒子を把持した状態での、ナノピンセットの接触検知機能を検証する。本来、ナノピンセットの接触検知は、粒子を把持していない状態において、動作するように設計されている。本試験のように、粒子を把持している状態においても、粒子を介して、基板表面との接触を検知できるかを検証する。

ナノピンセットの接触検知は、ナノピンセットに内蔵される、くし歯型電極によりアームを発振させ、その振動振幅を検知することにより、実施されている⁽⁴⁻¹⁵⁾。すなわち、アームが基板と接触していない状態であれば、アームは、共振周波数で振動しているが、アームが基板と接触した状態においては、発振が停止する。上記の振動振幅の変化が、粒子把持時においても、実施可能かを検証した。

検証は、本システムの微小力計測ユニットを用いて実施した。具体的には、図 4-6 に示すように、オリンパス社製 金コートカンチレバーオリンパス社製金コートカンチレバー OMCL-RC800PB (バネ定数: 0.11 N/m, 共振周波数: 17 kHz, 長さ×幅×厚さ: 200×40×0.8 μm) を、ピエゾステージによりアプローチさせて、ナノピンセットのアームの振動変化と、カンチレバー変位の変化のタイミングを比較することで、ナノピンセットの接触検

知機能を検証した。なお、OMCL-RC800PB は、4 つの異なるバネ定数のレバーが一つのベースに付いたカンチレバーである。本検討では、上記の通り、4 つのレバーのうち、バネ定数 0.11 N/m のカンチレバーを選択して、使用している。

ナノピンセットのアームの振動状態は、くし歯電極のコンデンサ電圧により、モニターした。 piezoelectric ステージの移動速度は $10 \mu\text{m/s}$ に設定した。粒子把持時の検証には、粒子径 $5 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子を用いた。カンチレバー変位は $100 \mu\text{s}$ のサンプリング間隔で取得した。

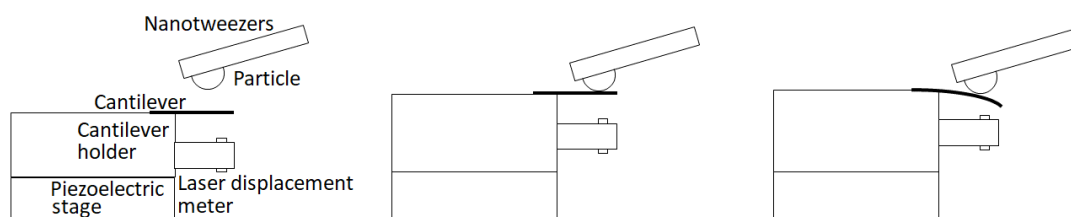


Fig. 4-6 Experimental apparatus for verifying the contact sensing of nanotweezers gripping a particle: (a) approach toward particle; (b) contact with particle; (c) deflection by particle. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

図 4-7 に、カンチレバーアプローチ時の、くし歯電極のコンデンサの電圧と、カンチレバー変位の時間変化を示す。粒子の把持の有無に関わらず、いずれの結果ともに、カンチレバー変位が、初期は一定であるが、その後、減少する傾向を示している。カンチレバー変位の減少は、ナノピンセット、もしくは、ナノピンセットに把持されたポリスチレン粒子により、カンチレバーが変形したことに対応していると考えられる。特に、ポリスチレン粒子を把持している場合には、カンチレバー変位がわずかに増加した後に減少するが、この挙動は、ポリスチレン粒子とカンチレバーとの接触時に、粒子・カンチレバー間付着力による、カンチレバーが粒子側に引き寄せられている状態を示していると考えられる。

いずれの結果ともに、カンチレバー変位と電極のコンデンサ電圧が変化するタイミングは一致している。粒子を把持している状態においても、ナノピンセットの接触検知が機能すると考えられる。

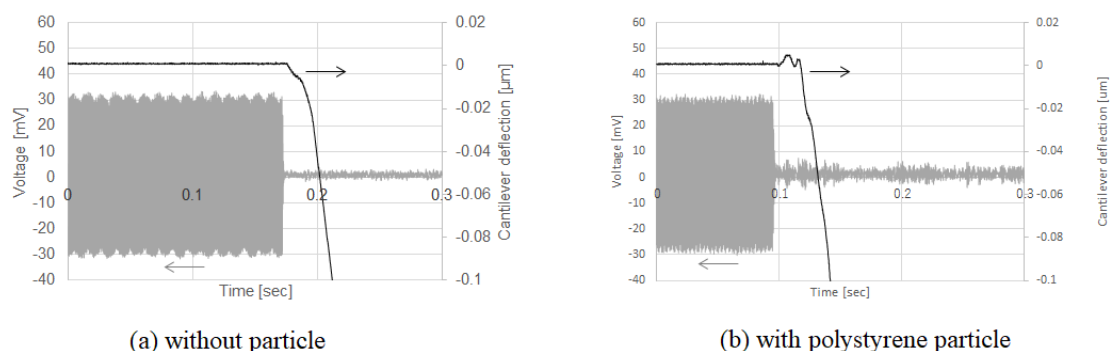


Fig. 4-7 Results obtained simultaneously for the capacitor voltage of the comb drive of the

nanotweezers and cantilever deflection: (a) without particle; (b) with polystyrene particle. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

4-4-2 FIB 加工カンチレバーの力計測感度検証

FIB 加工カンチレバーの走査型電子顕微鏡観察結果を、図 4-8(a)に示す。図 4-8(a)から、FIB によって、概ね、図 4-4(a)に示した寸法通りに加工できたことが確認できる。FIB 照射による大きな変形が起きていないことも確認できる。微小力測定ユニットに取り付けた状態での、FIB 加工カンチレバーの光学顕微鏡観察結果を図 4-8(b)に示す。カンチレバー先端に、レーザー変位計のレーザーを照射する、十分な領域があることが確認できる。

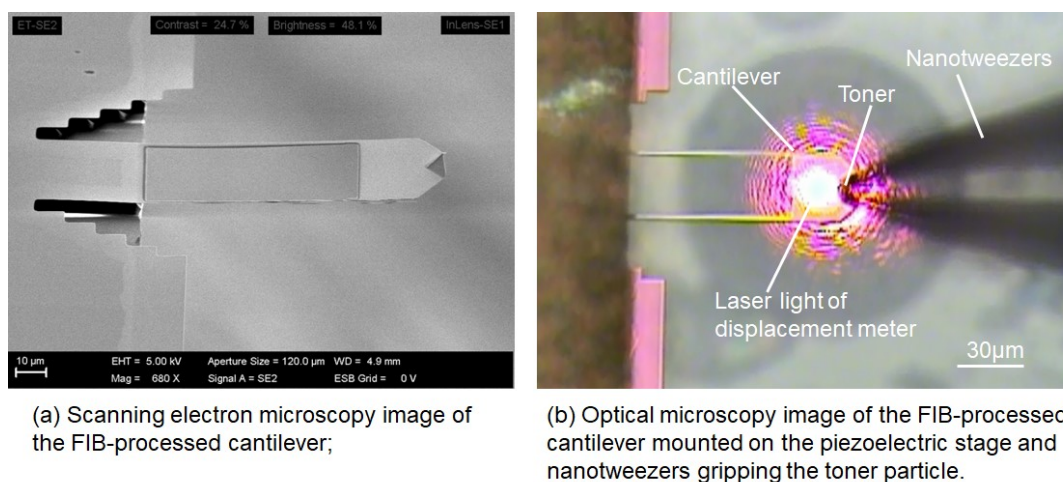


Fig. 4-8. Micrographs of the FIB-processed cantilever: (a) Scanning electron microscopy image of the FIB-processed cantilever; (b) Optical microscopy image of the FIB-processed cantilever mounted on the piezoelectric stage and nanotweezers gripping the toner particle. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

未加工、及び、FIB 加工カンチレバーを用いて、異なる Q/M のモデルトナーの鏡像力カーブを計測した結果を、図 4-9 から図 4-11 に示す。具体的な Q/M の計測値は、0, -13.6, -20.7 $\mu\text{C/g}$ である。いずれの水準においても、トナー粉体からランダムに選択した 6 粒子について計測している。全てのグラフにおいて、得られた粒子間の鏡像力のばらつきは、粒子サイズ、形状、表面組成のばらつきによると考えられる。

図 4-9 から図 4-11 においては、FIB 加工の効果を確認しやすきように、カンチレバー変位量（縦軸）の目盛りを調整している。図 4-9 から図 4-11 より、何れの電荷量水準においても、FIB 加工カンチレバーの方が、未加工カンチレバーよりも、大きなカンチレバー変位を得られている。FIB 加工により、鏡像力測定の感度が向上していることが分かる。

なお、本研究における電荷量測定に大きな影響はないものの、FIB 加工カンチレバーで得られた鏡像力カーブでは、数十～数百 nm スケールのノイズが重畳されている。FIB で加工することにより、カンチレバーの可塑性に影響があったものと推測するが、原因は不明である。また、上記の現象は、バネ定数を下げて測定感度を向上させるというアプローチの限界を示している可能性がある。光テコ方式の導入や FM 検出等の、他の変位測定方式の導入等も含めて、今後の研究課題とすべきと考えられる。

未加工カンチレバーの幅 $30\text{ }\mu\text{m}$ に対して、FIB で加工した領域の幅は $25\text{ }\mu\text{m}$ である。すなわち、FIB 加工カンチレバーの両端の幅の合計は約 $5\text{ }\mu\text{m}$ であり、未加工カンチレバーの幅の $1/6$ に相当する。カンチレバーのバネ定数は、カンチレバー幅に比例する^(4, 20)。未加工カンチレバーのバネ定数が 0.006 N/m であることから、FIB 加工カンチレバーのバネ定数は 0.001 N/m と推定できる。図 4-9 から図 4-11 における、FIB 加工によるカンチレバー変位量の差異は、上記のバネ定数の差異によって、概ね、説明できると考えられる。

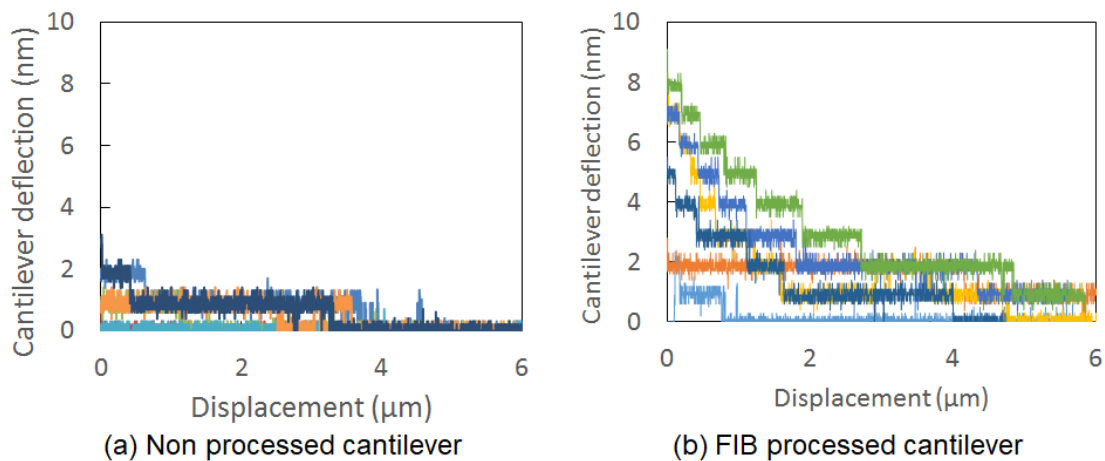


Fig. 4-9. Deflection-displacement curves for toner powders with charge-to-mass ratio q/m of $0\text{ }\mu\text{C/g}$ (not mixed with carrier). The charge-to-mass ratios q/m were obtained using the blow-off method. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

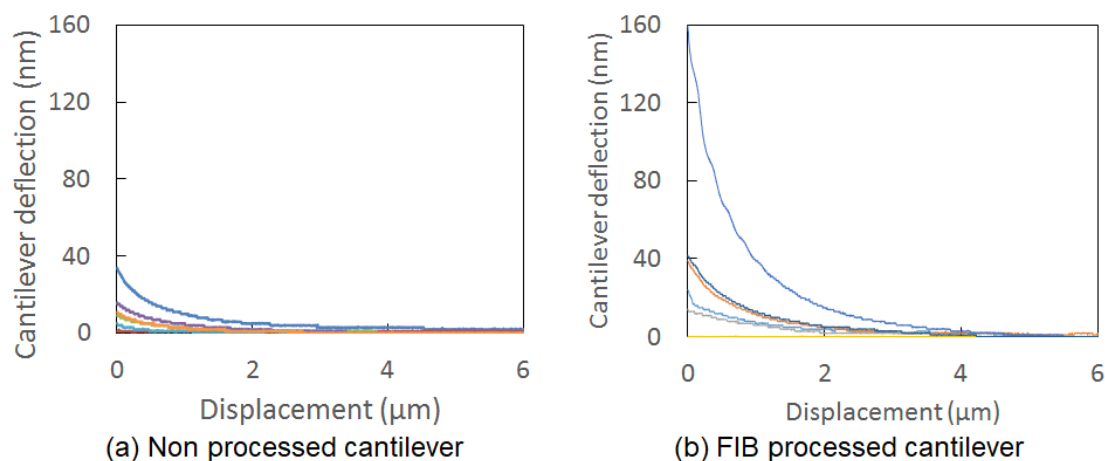


Fig. 4-10. Deflection-displacement curves for toner powders with charge-to-mass ratio q/m of $q/m = -13.6 \mu\text{C/g}$. The charge-to-mass ratios q/m were obtained using the blow-off method. Note that the toner particles were charged by mixing with the carrier. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

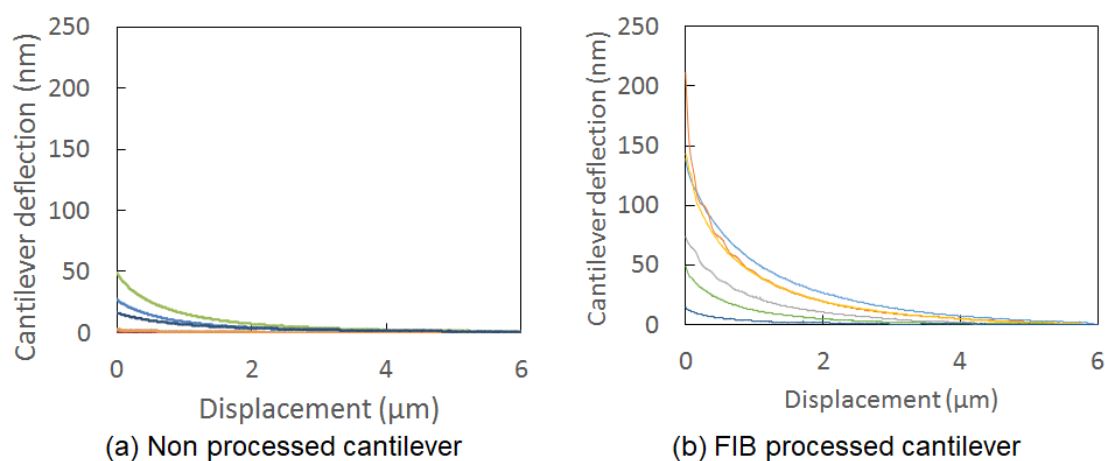


Fig. 4-11. Deflection-displacement curves for toner powders with charge-to-mass ratio q/m of $q/m = -20.7 \mu\text{C/g}$. The charge-to-mass ratios q/m were obtained using the blow-off method. Note that the toner particles were charged by mixing with the carrier. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

4-4-3 接触帯電量の外添剤量依存性

図 4-12, 図 4-13 は, シリカ粒子の外添量を変えたモデルトナーに対して, 本評価システムを用いて接触帯電性を評価した結果である. 図 4-12 は接触試験後の, カンチレバー-ピエゾ変位曲線であり, 図 4-13 は図 4-12 から算出した電荷量である. 外添量は, 0, 0.3, 1.3 wt% の 3 水準で変えており, それぞれのトナー粉体からランダムに選択した 10 粒子について評価している.

図 4-12 から、カンチレバーに対して、粒子が数 μm 離れた状態においても、カンチレバーが粒子側に引き寄せられていることがわかる。これは、酸化アルミニウムとの接触試験により、トナー粒子表面に電荷が発生し、鏡像力を計測できていることを示している。上記の傾向は、図 4-12 の全ての結果において、明確に表れている。FIB 処理により、カンチレバーを低バネ定数化した効果と考えられる。

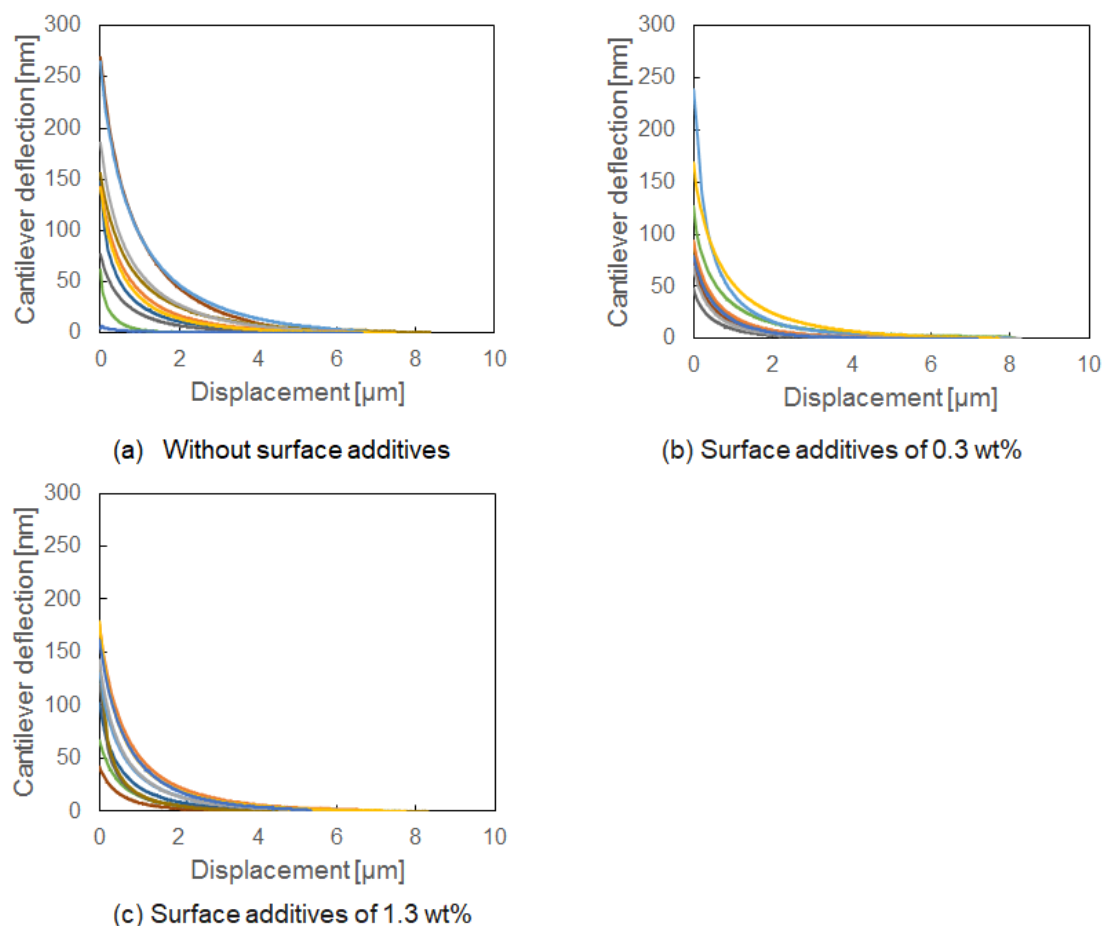


Fig. 4-12. Cantilever deflection-displacement curves for contact-electrified particles treated with different amounts of external additives: (a) 0 wt %; (b) 0.3 wt %; (c) 1.3 wt %. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

図 4-13 は、図 4-12 から算出した電荷量の平均値である。電荷量の算出は、セクション 4-4-2 における考察に基づき、FIB 加工カンチレバーのバネ定数を 0.001 N/m として実施している。図 4-13 から、接触試験後の電荷量は $0.2 \sim 0.4 \text{ fC}$ であることがわかる。前章において、キャリア粒子との混合攪拌により帯電したトナー粒子について、本計測手法で評価した電荷量は、 $0.2 \sim 0.8 \text{ fC}$ であった。また、ブローオフ法の計測値である数十 $\mu\text{C/g}$ から、粒子径、比重を基に単一粒子の電荷量は、数 fC と推定される。図 4-13

と、前章の結果、及び、ブローオフ法からの換算値は、オーダーとして一致していることがわかる。前章の結果、及び、ブローオフ法からの換算値よりも、図 4-13 の方が、若干、小さい電荷量を示しているが、本接触試験では帯電している領域が、粒子の底面に限定されていることによる影響と考えられる。以上の結果から、図 4-13 は、電荷量として妥当な値が得られていると考えられる。

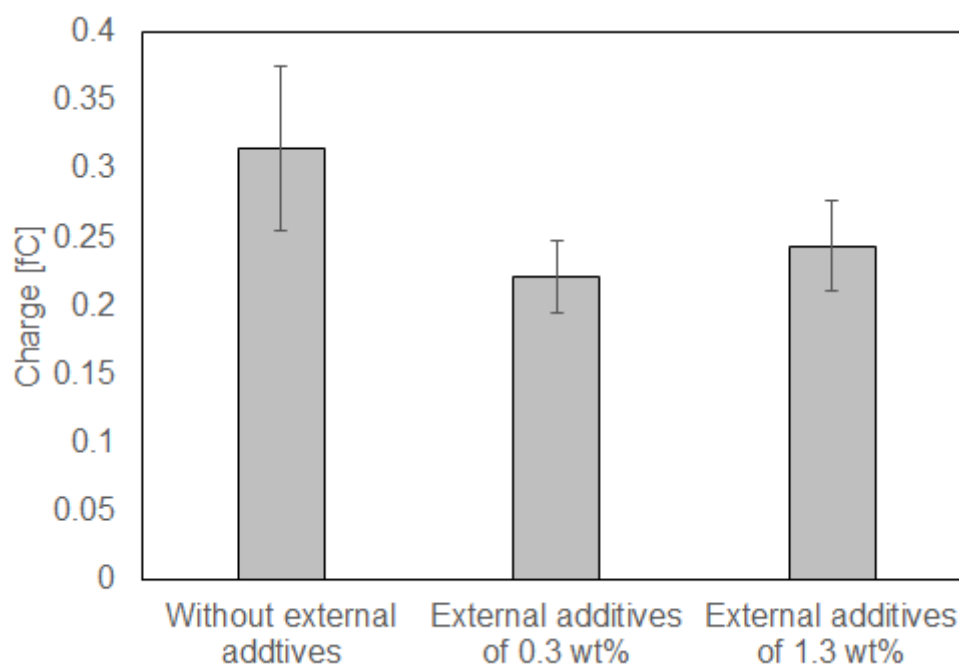


Fig. 4-13. Charge calculation results for contact-electrified particles treated with different amounts of external additives. Error bars represent standard error. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

図 4-13 は、外添剤、すなわち、シリカ粒子のトナー粒子表面への添加が、酸化アルミニウムとの接触帯電量を減少させることを示している。粒子表面を外添剤でコーティングすると、外添剤は、図 4-14 のように、スペーサーとして機能し、基板との接触面積を減少させる。図 4-14 は、シリカ粒子コーティングが、酸化アルミニウムとの接触面積を減少させ、接触帯電量が減少することを示していると考えられる。一方で、シリカ添加量 0.3 wt% と 1.3 wt% では、接触帯電量に大きな差異はない。シリカ粒子は、非常に強くマイナス帯電することが明らかにされている^{(4-1), (4-18), (4-19)}。シリカ添加量を増やすと、接触面積の減少以上に、トナー粒子全体としてのマイナス帯電の傾向が強まった結果、シリカ添加量 0.3 wt% と 1.3 wt% では、接触帯電量に大きな差異が表れていないと推測する。

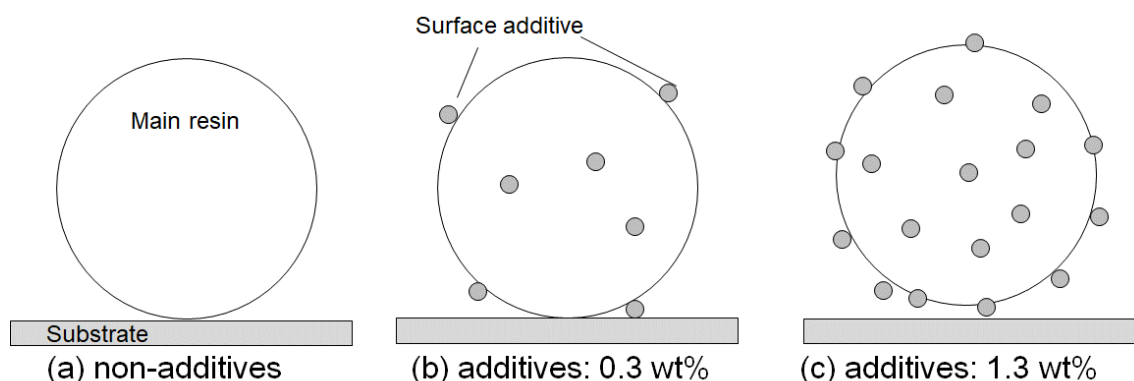


Fig. 4-14. Effect of external additives on contact between a toner particle and a substrate: **(a)** without external additives; **(b)** with external additives. Originally published in Ref (4-14) © 2018 by the author. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

2 章と同様に、本評価システムにおいても、評価スループットは重要である。コロイドプローブ法を応用して、一粒子の接触帯電性を評価している研究はあるが、このような研究アプローチでは、評価対象の粒子数と同数のカンチレバーが必要となる。多数のコロイドプローブを作製することは、非常に時間を要する作業であり、また、コストもかかる。本評価システムは、コロイドプローブの作製を必要としないため、上記の先行研究に対して、大幅な評価スループットの向上を実現している。

接触帯電は、材料組成、表面粗さ、粒子径等の様々な因子が影響する複雑な物理現象である。粉体の帯電量は、粉末の流動性と、材料組成として接触帯電のし易さで決まると考えられるが、マクロな集合体としての粉体状態では、材料組成、表面粗さ、粒子径のいずれもが、流動性と帯電のし易さの両方に影響を及ぼす。故に、混合攪拌による、マクロな電荷量測定では、これらの寄与を独立して評価できない。提案した評価システムを活用することにより、複数の因子を切り分けた評価が可能となり、複雑な帯電メカニズムの一端が明らかになることが期待できる。

一方で、本研究では、評価システムの構築と異粒子間の定性的な接触帯電性を評価するに留まる。特に、評価の定量性については、継続した検証が必要である。課題の一つとしては、FIB 加工カンチレバーのバネ定数を定量的に評価することが挙げられる。一般的に、AFM 用カンチレバーは、その厚さを制御することが困難であるために、バネ定数は必ずしもメーカー公称値と一致しない。2 章でも既述した通りに、Langlois らは、校正後のバネ定数はメーカー公称値に対して、最大 300 %異なることを報告している⁽⁴⁻²¹⁾。更に、FIB で加工した領域は、図 4-8 に示すように、狙いに対して必ずしも一致していない。本評価システムで得られる電荷量について定量的な議論を進めるためには、FIB 加工カンチレバーのバネ定数を Butt や Sader らの方法により校正する必要がある⁽⁴⁻²⁰⁾。(4-22)

カンチレバーのバネ定数を校正した上で、本評価システムで得られる電荷量について、定量的な考察を実施する必要がある。粒子径や表面粗さの組み合わせを変えた評価により、粒子・基板間の接触面積を推定し、得られた電荷量の妥当性について、考察する必要がある。接触面積の推定には、接触試験後の粒子の SEM 観察等も有効な可能性がある。上記の考察を基に、本評価システムで議論可能な範囲を明示するとともに、評価システムの改善の方向性を見出す必要があると考えられる。

4-5 まとめ

接触回数や接触負荷を制御可能な単一粒子の接触帯電評価システムを構築した。本評価システムでは、ナノピンセットによる粒子操作で、一粒子の接触試験を実施した後シームレスに、電荷測定へ移行可能である。接触試験で得られた微小な電荷量を計測する為に、市販の AFM カンチレバーを FIB 加工して、低バネ定数化させた。具体的には、バネ定数を 0.006N/m から 0.001N/m まで下げることで、力計測の測定感度の向上を実現できた。評価システムの検証として、シリカ外添量を変えた、電子写真モデルトナーの接触帯電性を評価し、処方による接触帯電性の差異について考察した。

2 章と同様に、本評価システムのスループットはコロイドプローブ法を用いた接触帯電評価のスループットに比べて、非常に高い。本研究では、接触・離間による帯電現象を検討したが、3 軸ピエゾステージを XY 方向に走査することで摩擦帯電現象も検討できる。本評価システムは、多様な粒子材料についての接触帯電、摩擦帯電のメカニズム研究に活用可能である。

また、本評価システムに導入した 3 軸ピエゾステージによる接触試験機能は、単一粒子のマイクロトライボロジー研究にも応用可能である。粒子に対する負荷条件、接触回数・摩擦回数を変えて、粒子の摩耗、摩滅を調べることが可能である。接触試験前後の粒子について、付着力計測を実施する、更に、粒子表面を SEM で観察することで、接触前後の、粒子表面のミクロな変化を捉えられ、摩耗、摩滅進行のメカニズムの研究に貢献し得るものと考えられる。

第 5 章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子電荷量計測システムの in-situ 計測への応用

要旨

第 2 章, 第 3 章にて構築した MEMS ピンセットと AFM カンチレバーを用いた一粒子電荷量計測技術を用いて, 部品に付着した粒子の in-situ 電荷量計測を実施した. 具体的には, 電子写真における頻出課題である地汚れ現象を解析し, その発生原因として現像電圧条件と地汚れトナー電荷量, 地汚れ発生量の関係を明らかにした. 地汚れ現象を模擬したトナーをモデル試験機で発生させ, ITO 基板上のトナー量を画像解析により定量化した. 印加電圧条件と, in-situ 計測で得られた電荷量を比較することで, ITO 基板上のトナー帯電量がプラスシフトするにつれて, 地汚れトナー量が減少することを示した.

5-1 緒言

第 2 章から第 4 章までで, マイクロサイズの単一粒子について, 電荷量, 付着力を計測可能とする技術の研究を述べた. 上記計測技術の, 粉体挙動メカニズム解析に対する有効性を検証した研究を第 5 章, 第 6 章で記載する. いずれも, トナー粒子を用いる電子写真技術を対象としている. 第 5 章では, 非画像部にトナーが付着する“地汚れ”現象を対象として, 本技術の有効性を検証する.

本計測システムの研究の目的は, コロイドプローブ法に対して, 計測スループットを大幅に改善することとともに, コロイドプローブ法では困難な in-situ の単一粒子特性計測を実現することであった. 後者については, コロイドプローブ法における接着剤によるカンチレバーへの粒子固定という工程が, 実現を困難にしていたが, 筆者の提案の手法であれば, MEMS ピンセットで粒子を採取し, そのまま付着力・電荷量を計測できる.

単一粒子の in-situ 特性計測が求められる分野の一つとして, 電子写真技術がある. 電子写真は, 摩擦帯電させたトナーを, 部品間で電界移動させることで画像を形成する技術だが, その頻出課題として, 非画像部にトナーが付着する地汚れ現象がある (図 5-1). 1 章に記載した通り, 電子写真システムでの主たる画像形成は現像プロセスにて実施される (図 5-2). 現像プロセスでは, 設計仕様通りの電荷量を有したトナーは, 表面の静電潜像を変えることで, 感光体ドラム上の画像部のみに付着するように電界が設計される. 一方で, トナーの電荷量は, 図 5-3 のように分布を有することが E-SPART アナライザー等の計測により明らかになっている⁽⁵⁻¹⁾. 用いる現像剤や使用条件に依存するが,

第 5 章は, 日本画像学会に帰属の著作権の利用許諾を受け, 日本画像学会誌, 第 58 巻, 第 1 号, (2019), pp. 33-40. に掲載した論文を基に作成している.

狙いの電荷極性と逆極性に帯電するトナーは、およそ数%の割合で存在し、劣化試験等を経た場合、その割合は数十 %になることもある。その為、地汚れ現象発生 of 主要因としては、トナーが仕様通りに電荷量を有していないことが予想され⁽⁵⁻²⁾、実際に、Yamaguchi や Iwai らは、E-SPART アナライザーにより、狙いに対して逆極性の電荷を保有するトナーが増加するとともに、地汚れが悪化することを報告している⁽⁵⁻³⁾、⁽⁵⁻⁴⁾。また、Kawamura らは、離散要素法(DEM)により、電荷量の分布が存在する条件にて、トナーの電界移動をシミュレーションしており、電荷量が低いトナー、もしくは、狙いに対して逆極性に帯電したトナーが非画像部に付着することを報告している⁽⁵⁻⁵⁾。

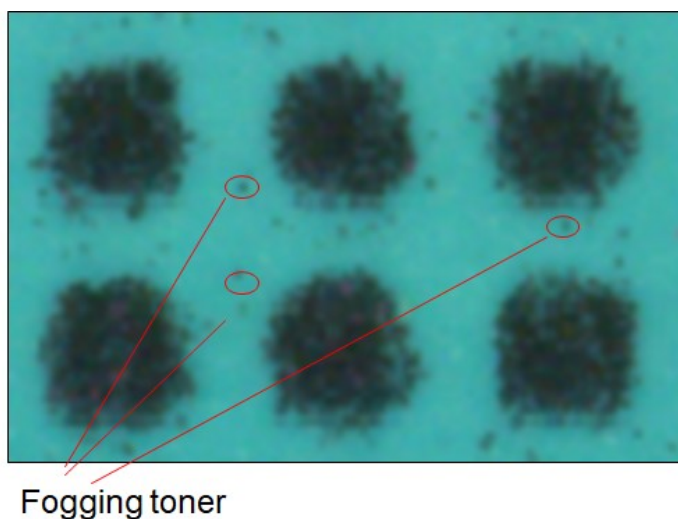


Fig. 5-1 Optical microscope image of fogging toners on photoconductor. Identical to Fig. 1-3 in section 1.

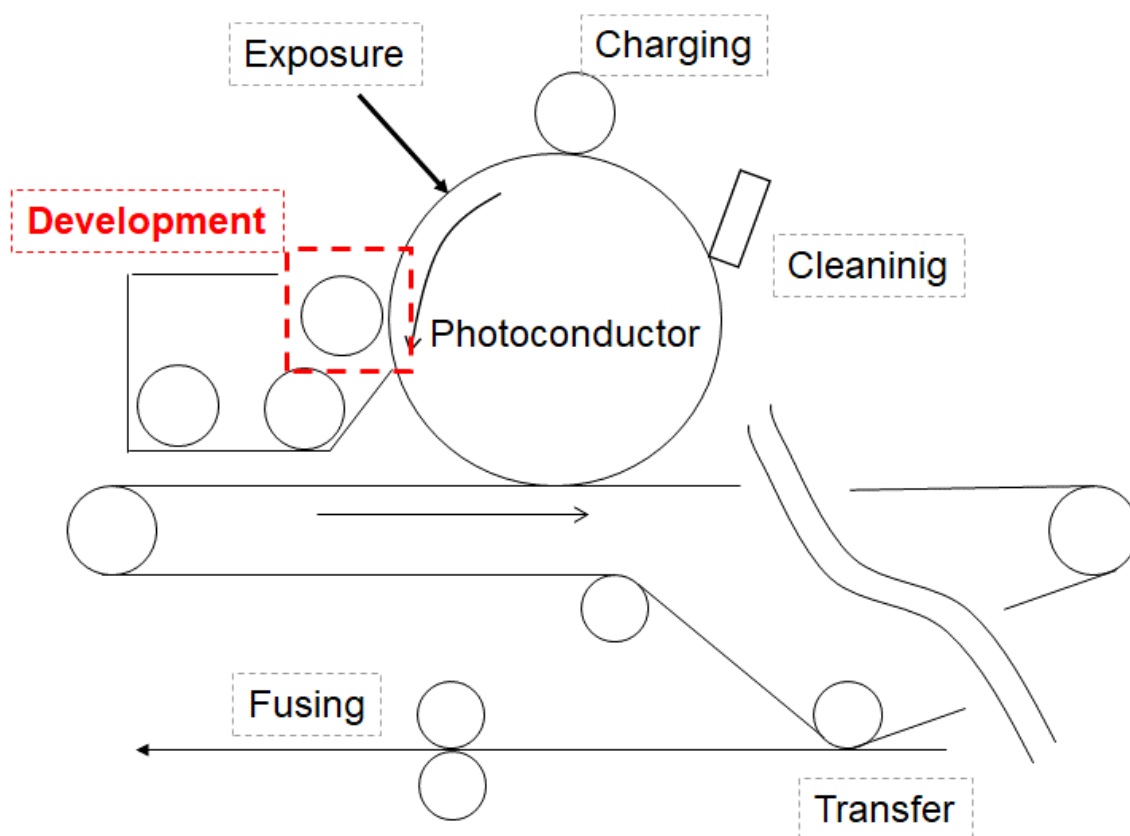


Fig. 5-2 Development process in electrophotography system.

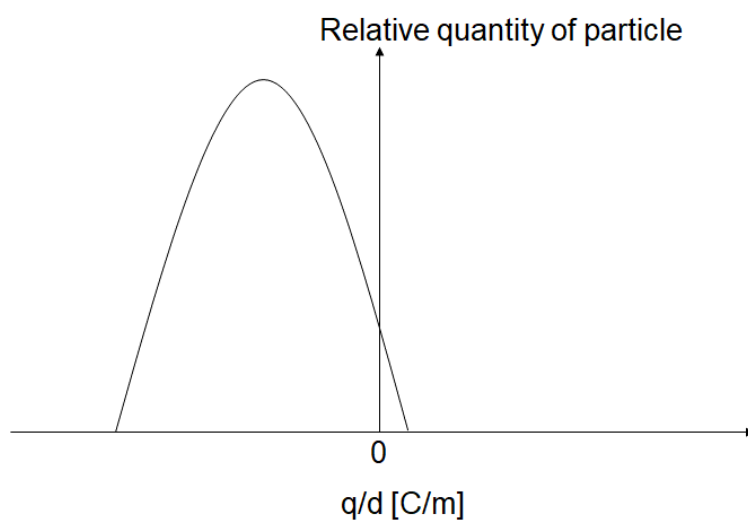


Fig. 5-3 Typical measurement result of E-SPART analyzer for toner charge distribution.

上記のように、帯電不良と地汚れ発生量の関係を報告する研究例は複数存在する。電子写真の画像形成の原理から、仕様に対して逆極性の電荷量を有すれば、非画像部にト

ナーが付着することは、理解しやすい。一方で、地汚れ発生の原因は、必ずしも、上述のように電荷量に起因するものだけではなく、例えば、トナー粒子の非静電的付着力が増加することで地汚れが発生することもあり得る。

このように地汚れの発生原因が複数考えられる中、設計・開発の現場において、その検証は必ずしも容易でないことがある。地汚れトナーは、単位面積当たりの付着量が微量である一方で、ブローオフ法や E-SPART アナライザー等の、既存の電荷量計測手法は、計測粒子数がマクロスケールであることが理由である。ブローオフ法や E-SPART アナライザーで現象解析する場合の多くは、現像装置内トナーや画像部トナーも含めて評価される^{(5-1), (5-6), (5-7)}。地汚れトナーの電荷量のみを評価しているわけではない為、地汚れ現象と電荷量計測値との相関が表れにくくなる。例えば、Kawamura らが実施したシミュレーションにおいては、静電潜像領域内部に正規帯電のトナーが付着し、静電潜像の周辺部に弱・逆帯電トナーが付着する様子が報告されているが⁽⁵⁻⁵⁾。静電潜像周辺部のトナーについてのみ電荷量を計測できれば、シミュレーションの妥当性を含めて、地汚れ発生メカニズムを直接検証できるが、ブローオフ法や E-SPART アナライザー等の、既存の電荷量計測手法で上記の検証を実現することは難しい。したがって、メカニズム解析を実施するうえでは、画像形成条件を変えながら、地汚れトナー以外のトナーも含めた電荷量の計測結果と地汚れトナーの発生量を比較するという、ノイズを含んだ検証をせざる得なくなる。結果として、非静電的付着力の増加のような、その他の地汚れを引き起こす要因と、未帯電・逆帯電のような電荷に起因する要因との、原因の分離が困難になることがある。

本章では、第 2 章、第 3 章にて記載した MEMS ピンセットによる電荷量計測技術にて、上記の地汚れ現象のメカニズムを研究した結果を報告する。すなわち、地汚れトナーについて、in-situ に電荷量を計測することで、異常現象に対して、より感度の高い評価結果を取得する（図 5-4）。結果として、従来のマクロな計測結果を組み合わせる解析するアプローチに比べて、より明確な因果関係を導き出し得ることが期待できる。これらの検証を通して、本計測技術の有効性を示すことが、本章の目的である。

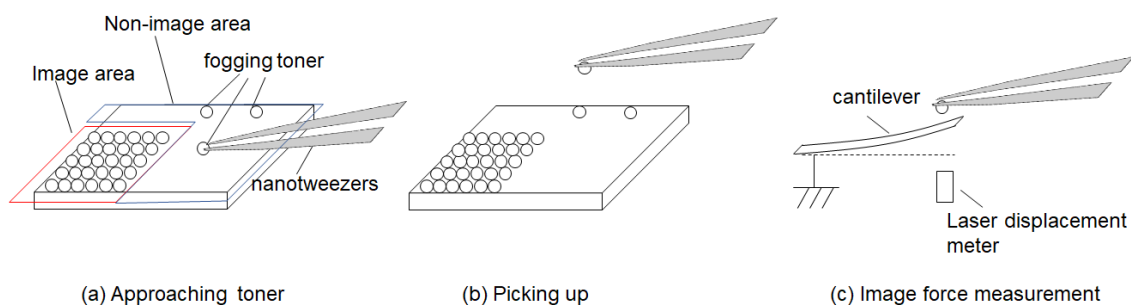


Fig. 5-4 Overview of fogging toner particle pick up and charge measurement strategy using nanotweezers and an AFM cantilever.

5-2 実験方法

電子写真では、感光体と称される有機半導体で表層が形成された機械部品に、トナー画像が形成される。感光体上に電位差を設けることで、画像部と非画像部の領域が設定されるが、本研究では、ガラス表面に ITO 層を形成した導電性基板 (100 mm x 40 mm) にて、感光体を模擬した検討を実施する。

図 5-5 に示す単体試験機にて、非画像部を想定した電位差を現像ローラ、及び、ITO 層に設けるために、表 5-1 の条件にて電圧を印加した。本実験では、負帯電性トナーと電子写真用キャリアを混合した二成分現像剤を用いた。電子写真用キャリアは、トナーよりも大きな粒子径、かつ、主として、樹脂コートしたフェライト粒子である。コートされる樹脂は、トナーとは逆極性、本実験では正帯電性の材料で構成される。キャリアに対して、トナーは 5~10 wt% で混合される。なお、ブローオフ法にて計測したトナーの帯電量 Q/M は、 $-22 \mu\text{C/g}$ であった。

現像ローラは、一般的な電子写真技術と同様に、磁力にてトナーとキャリアを混合した現像剤を、その回転に連れ回らせ、ITO 基板との対向面まで搬送させた。

負帯電性トナーを実験に用いた為、一般的な電子写真の電界設定に倣い、現像ローラに対して ITO 基板がマイナス側の電位に設定した。すなわち、マイナスに帯電したトナーが ITO 基板に移動しない電位設定をおこない、非画像部の状態を実現した。また、電子写真技術では、現像ローラに AC 電圧を印加することで、現像ローラから感光体への移動効率を高める手法もよく知られている。その為、表 5-1 記載の電圧印加条件には、AC 電圧条件も含めた。

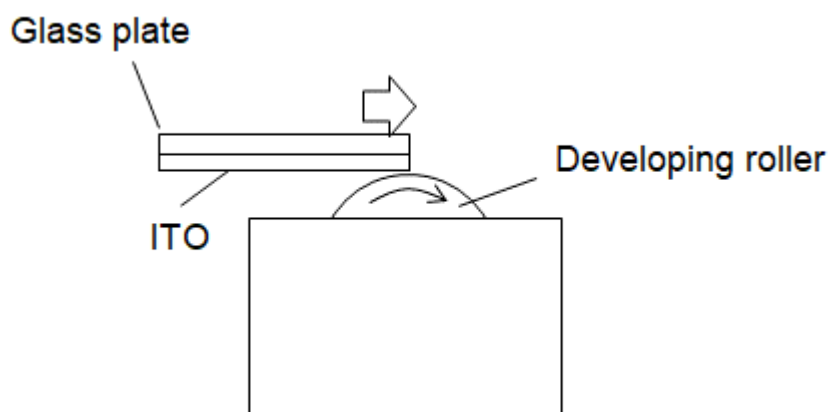


Fig. 5-5 Schematic diagram of preparation of simulated fogging toner.

Table 5-1 Applied voltage conditions for preparation of simulated fogging toner.

Voltage applied to ITO electrode	-350 V	
Voltage applied to developing roller	Offset	-250 V
	Peak to Peak	DC -
		AC 750, 1000 V
	Frequency	DC -
		AC 2, 9, 20 kHz
	Duty	50 %

地汚れトナー量の定量化は、光学顕微鏡画像を基に実施した。すなわち、単体試験機通過後の導電性基板表面を光学顕微鏡にて観察し、光学顕微鏡画像から、画像解析ソフト（Image-Pro Plus : Media Cybernetics, Inc.）により、二値化処理した上で、粒子数をカウントした。単位面積あたりのトナー量として、各電圧印加条件でのトナー量を比較した。

導電性基板表面に付着したトナーからランダムに選択した 10 粒子について、第 2 章、第 3 章記載の MEMS ピンセットによる単一粒子電荷量計測技術により、電荷量を評価した。具体的には、図 5-5 の試験機でトナーを付着させた導電性基板を、図 5-6(a)のように XY ステージにセットした。その後、導電性基板からナノピンセットでトナーをサンプリングした後、図 5-6(b)のように、微小力計測ユニット上に、トナーが位置するように XY ステージを移動させた後、計測を実施した。評価においては、電荷極性を判別した後、引き続き鏡像力を計測することで、同一粒子について、電荷極性と電荷量を評価した。カンチレバーには、オリンパス社製金コートカンチレバー BL-RC150VB(バネ定数:0.006 N/m, 共振周波数:13 kHz, 長さ×幅×厚さ:100×30×0.18 μm)を用いた。

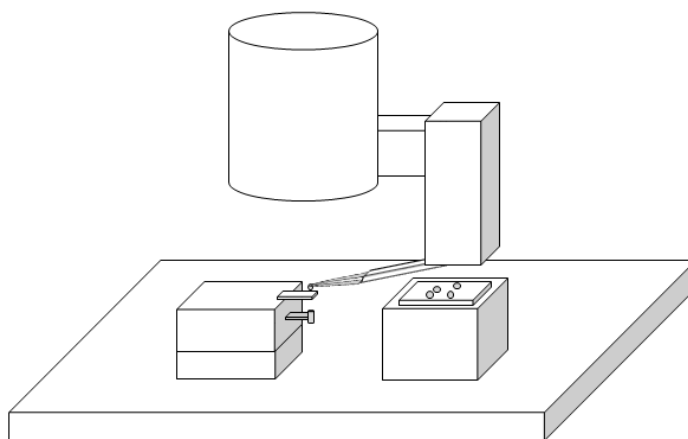
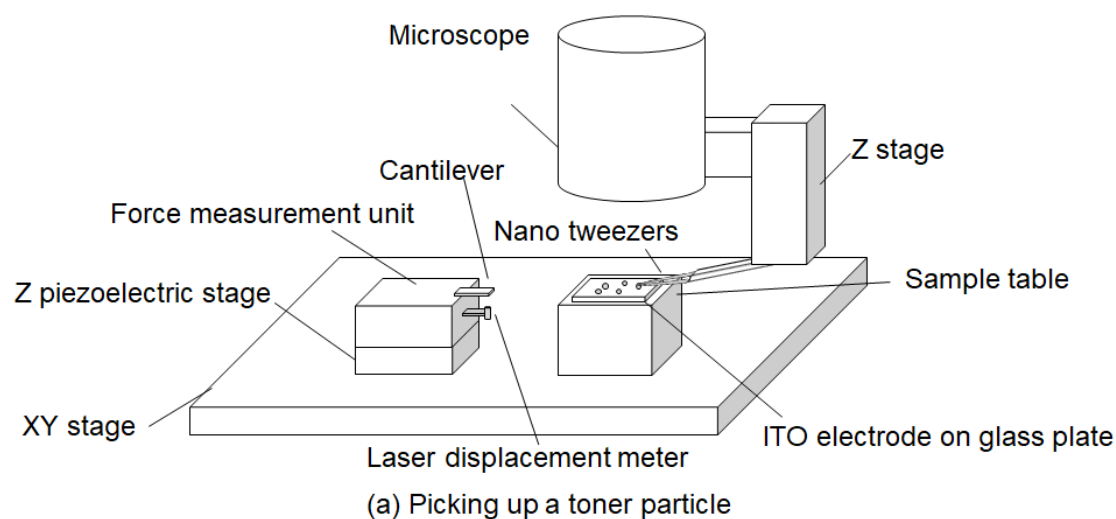


Fig. 5-6 Experimental apparatus for charge polarity identification and image force measurement for a single toner particle.

電荷極性を判別する際は、カンチレバーへの電圧印加によるカンチレバーのたわみが測定可能になるまで、カンチレバーをトナー側へ近づけた。具体的には、光学顕微鏡レンズに付随する Z ステージにより、トナーとカンチレバーの距離を変えながら、カンチレバーへの電圧印加時のたわみ量をレーザー変位計でモニターすることにより、距離を調整した。カンチレバーへの電圧印加は、 ± 0.5 , ± 1 V の 4 水準で実施し、0 V を含めて計 5 水準でのカンチレバーのたわみ量を評価した。

電荷極性を判別した後、トナーを把持したナノピンセットを光学顕微鏡レンズに付随した Z ステージにより $5\ \mu\text{m}$ ほど、カンチレバーから遠ざけ、鏡像力計測を開始した。鏡像力計測は、トナーとカンチレバーが接触するまで、カンチレバーホルダー側のピエ

ゾステージを速度 $10\ \mu\text{m/s}$ で移動させ、移動中のカンチレバーのたわみ量を時間間隔 $200\ \mu\text{sec}$ で取得することにより、実施した。トナーとカンチレバーが接触するまでの、ピエゾステージの移動距離は、鏡像力計測前のトナー・カンチレバー間距離に依存し、かつ、具体的な距離は計測毎に異なるが、その距離範囲は $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であった。得られた鏡像力計測結果から、第 3 章記載の不均一帯電モデルに基づき、電荷量を算出した。

5-3 結果と考察

現像ローラへの電圧印加条件を変えて、ITO 基板上に付着させたトナーの観察結果を、図 5-7 から図 5-9 に示す。何れの結果においても、基板上に、トナーがまばらに付着している。図 5-7 から図 5-9 のトナーの付着状態は、図 5-1 に示すような、電子写真における地汚れと概ね同じであり、地汚れ現象を再現できていると考えられる。なお、図 5-7 から図 5-9 のサンプルは非画像部のみのプリントを想定しており、図 5-1 に示すような画像部と非画像部が隣接した状態でのプリントを想定した試験ではない。一方で、ナノピンセットがアプローチでき、かつ、サンプリングするスペースがトナー周辺にあれば、画像部が隣接しているか否かは、評価手順に影響しない。故に、以下の評価でも、多くの画像パターンに対応した地汚れトナーの *in-situ* 電荷量計測の検証になり得ると考えられる。



Fig. 5-7 Optical microscope image of toner particles on ITO substrate under applied DC voltage.

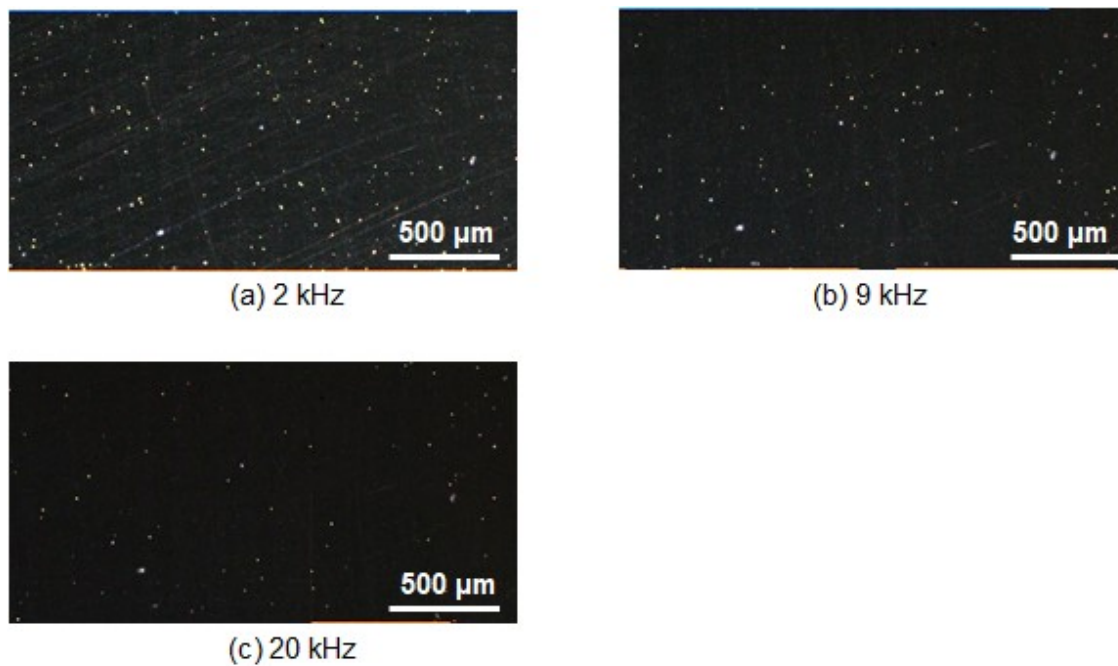


Fig. 5-8 Optical microscope image of toner particles on ITO substrate under applied AC voltage of 750 Vpp.

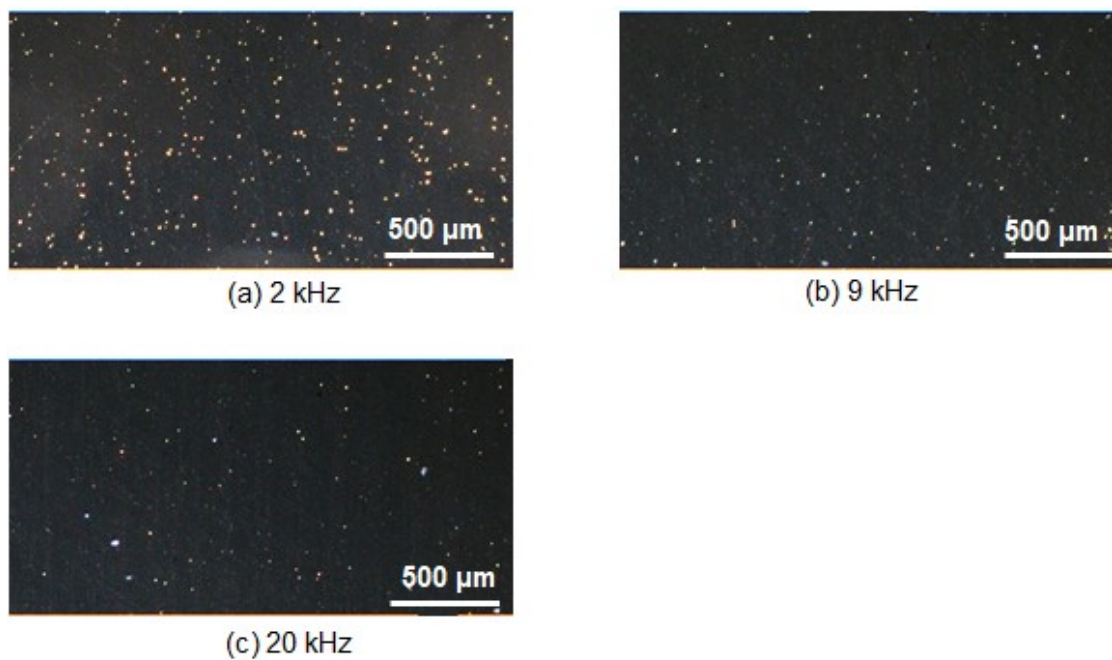


Fig. 5-9 Optical microscope image of toner particles on ITO substrate under applied AC voltage of 1000 Vpp.

図 5-7 から図 5-9 により，電圧条件に依存して，ITO 基板上のトナー量が変化するこ

とがわかる。上記の差異を定量的に把握するために、画像解析を施し、単位面積あたりの地汚れトナー量を計測した。計測結果を図 5-10 に示す。図 5-10 から、AC 電圧を印加する条件においては、ピーク間電圧を下げ、周波数を上げることで地汚れトナー量が減少することがわかる。なお、DC 電圧における地汚れトナー量は、本評価における AC 電圧条件下の地汚れトナー量の範囲に含まれることがわかる。

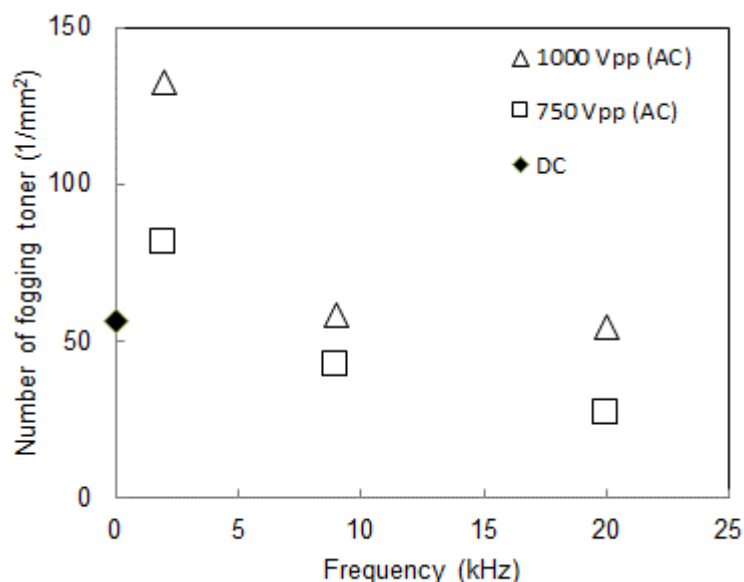


Fig. 5-10 Applied voltage dependence of amount of the toner on ITO substrate.

ITO 基板に付着させたトナーについて、電荷量を計測した結果を図 5-11 から図 5-13 に示す。図 5-11 が現像ローラに DC 電圧を印加した際の計測結果、図 5-12、図 5-13 が現像ローラに AC 電圧を印加した際の計測結果である。具体的には、図 5-12 がピーク間電圧 750 V における AC 電圧印加時の結果、図 5-13 がピーク間電圧 1000 V における AC 電圧印加時の結果である。なお、以下の結果では、電荷量の測定値を、昇順で並べ替えて表示している。横軸のサンプルナンバーは、測定順とは無関係のことを注意されたい。

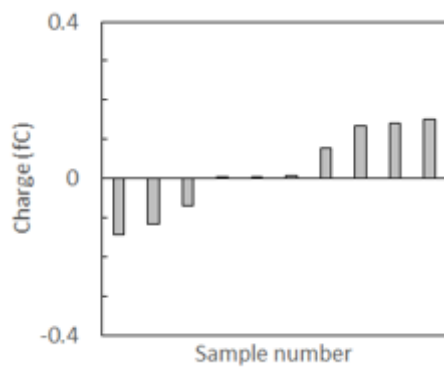
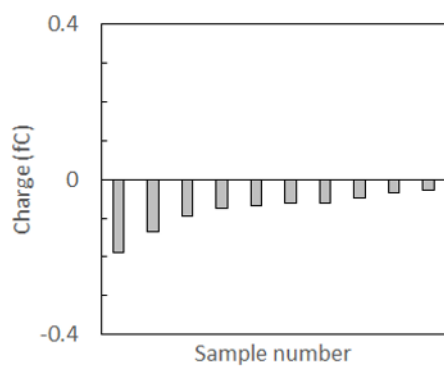
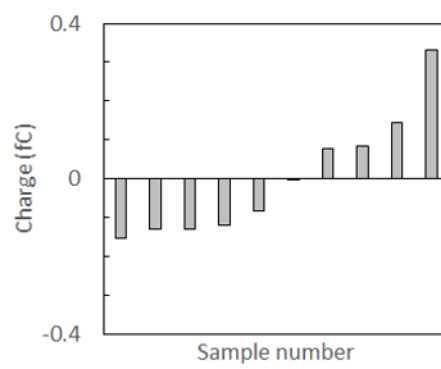


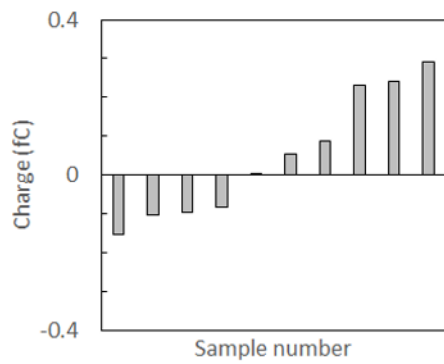
Fig. 5-11 Charge measurement results under application of DC voltage.



(a) 2 kHz



(b) 9 kHz



(c) 20 kHz

Fig. 5-12 Charge measurement results under application of AC voltage of 750 Vpp.

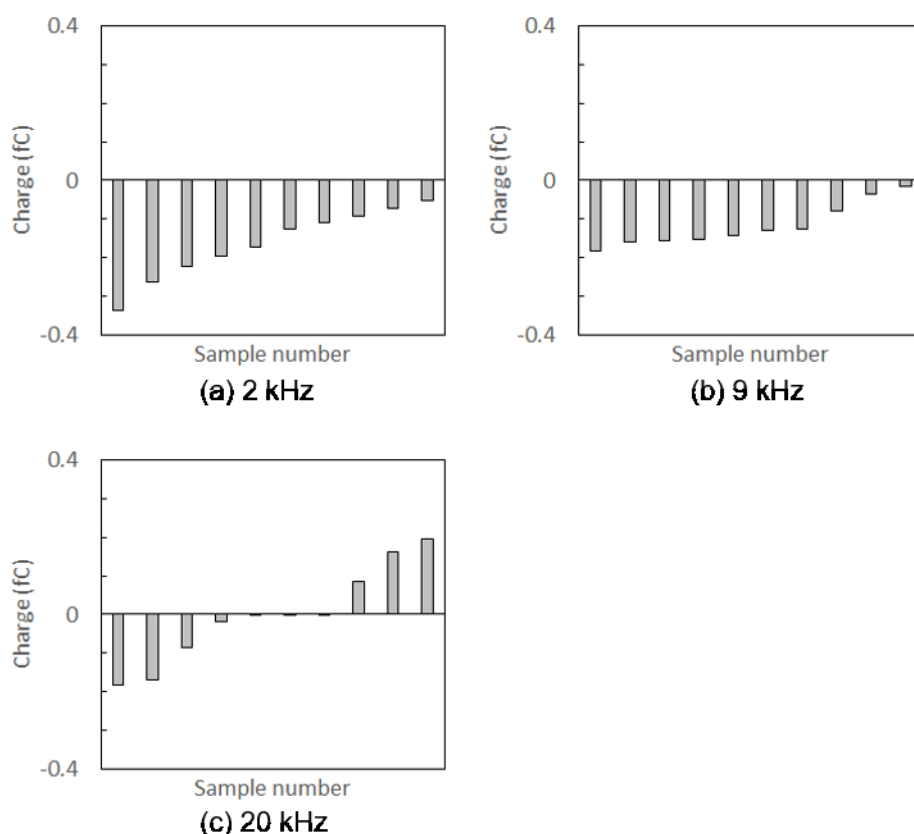


Fig. 5-13 Charge measurement results under application of AC voltage of 1000 Vpp.

図 5-11 から、DC 電圧を印加した際は、計測した 10 粒子において、正負の電荷量のトナーが混在していることがわかる。一方で、図 5-12, 図 5-13 から、AC 電圧を印加した際は、本試験範囲における高周波数側の条件では、正負の電荷量のトナーが混在しているのに対して、低周波側の条件では、マイナスの電荷を保有するトナーのみが計測されていることを示している。具体的には、ピーク間電圧 750 V, 周波数 2 kHz の条件と、ピーク間電圧 1000 V, 周波数 2, 9 kHz の条件では、計測された 10 粒子全ての電荷量がマイナスである。AC 電圧条件に対する詳細な依存性としては、周波数を上げると、ITO 基板上のトナーの電荷量が全体的にプラス側に推移しており、また、ピーク間電圧が低い方が、ITO 基板上のトナーの電荷量がプラス側に増加していることがわかる。

図 5-11 から図 5-13 の電荷量計測結果から、各条件での 10 粒子の電荷量の平均値を算出した結果を図 5-14 に示す。DC 電圧を印加した際は、電荷量の平均値はプラスであることがわかる。一方で、AC 電圧を印加した際は、電荷量の平均値がプラスであるのは、評価した 6 条件のうち 2 条件のみであり、すなわち、残りの 4 条件はマイナスであることがわかる。より詳細には、AC 電圧を印加した際は、ITO 基板上のトナーの電荷量が DC 電圧を印加した際よりも、プラス側に大きいのは、ピーク間電圧 750 V, 周波数 20 kHz の条件のみであることがわかる。また、AC 電圧を印加した際、周波数を上げ

る, もしくは, ピーク間電圧を下げることによって, ITO 基板上のトナーの電荷量がプラス側に増加することがわかる.

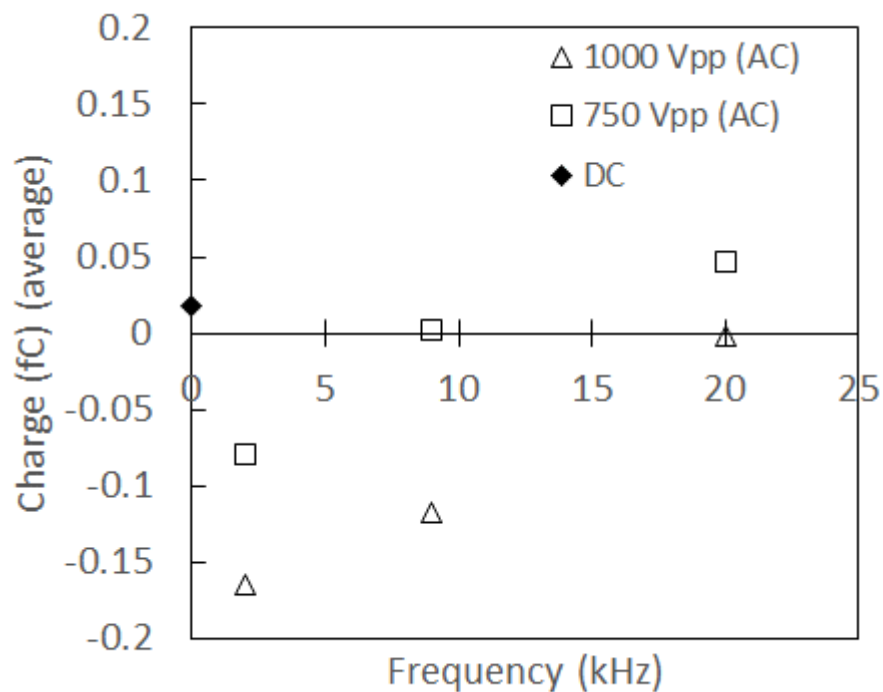


Fig. 5-14 Applied voltage dependence of charge on toner particles on ITO substrate.

図 5-11 から図 5-14 について, 現像ローラと ITO 基板との電位差から考察される内容を, 図 5-15 とともに記載する. なお, 現像ニップ部における電界とトナーの移動については, 高速度カメラ観察やシミュレーションにより議論されているが^{(5-8), (5-9)}, 本計測技術にて実測された, 模擬地汚れトナーの電荷量測定結果より推察される内容を, 改めて, 以下に記載する.

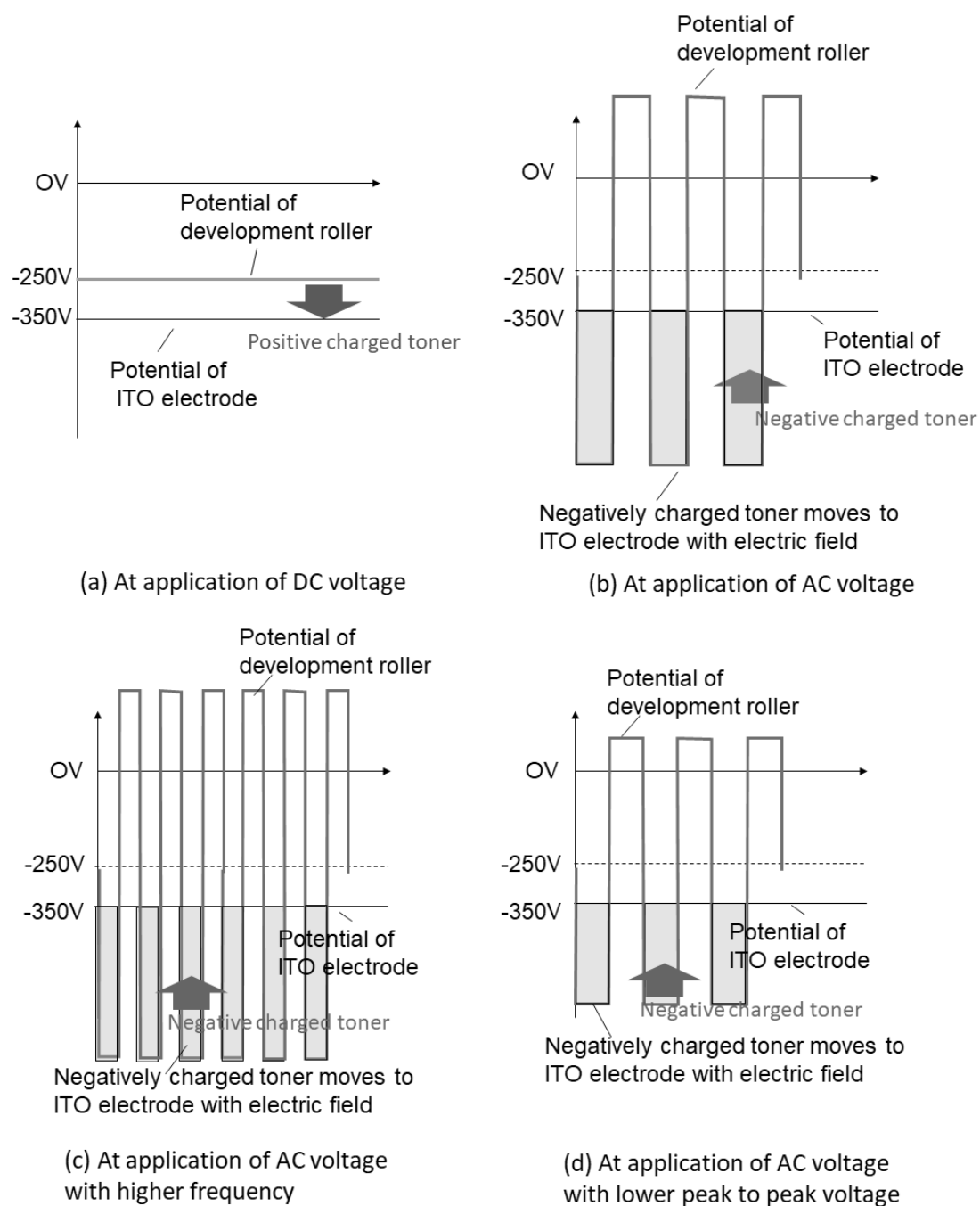


Fig. 5-15 Relationship between voltage waveform and movement of toner.

現像ローラに DC 電圧を印加した際は、マイナス帯電トナーが ITO 電極に移動する電界は作用しない (図 5-15(a)). 実験方法に記載したように、トナーはキャリアと混合された状態で、ITO 基板との対向面まで搬送される。ITO 基板とトナーは摺擦されるため、ITO 基板にトナーを付着させるための作用力には、機械的に押し付ける力も含まれ、故に、図 5-11 において、マイナス帯電トナーも観測されていると考えられるが、電氣的

に、マイナス帯電トナーを ITO 基板に付着させる条件ではない。一方で、現像ローラに AC 電圧を印加した際は、プラス帯電トナーに加えて、マイナス帯電トナーも、現像ローラから ITO 基板へ移動する電界が作用する (図 5-15(b))。一般的な電子写真設計としては、マイナス帯電トナーを感光体へ移動させるための電氣的な作用力を上げるために、AC 電圧を印加するが、その副次的な作用として、上記のように、マイナス帯電トナーが非画像部、すなわち、本検討であれば ITO 基板に移動する電氣的な作用力が発生する。これらの電界の差異により、現像ローラに AC 電圧を印加した 6 条件のうち 5 条件で、DC 電圧印加時よりも、ITO 基板上のトナーの電荷量が、マイナス側に大きくなったと考えられる。

現像ローラに AC 電圧を印加した際、その周波数を上げることは、電圧波形 1 周期において、マイナス帯電トナーが現像ローラから ITO 基板へ電界移動する時間が短くなることである (図 5-15(c))。よって、周波数を上げると、マイナス帯電トナーが ITO 電極部に到達しにくくなり、ITO 基板上のトナーの電荷量がプラス側に増加すると考えられる。

一方で、現像ローラに AC 電圧を印加した際、ピーク間電圧を下げると、マイナス帯電トナーを現像ローラから ITO 電極へ移動させる電界強度が小さくなり (図 5-15(d))、すなわち、トナーを ITO 電極へ移動させるための作用力が小さくなる。よって、電圧波形 1 周期でマイナス帯電トナーが ITO 電極側へ移動する距離が短くなり、マイナス帯電トナーが ITO 電極に到達しにくくなると考えられる。したがって、ピーク間電圧を下げると、ITO 基板上のトナーの電荷量がプラス側に増加すると考えられる。

図 5-10 と図 5-14 を基に作成した、ITO 基板上のトナーの付着量と電荷量の関係を、図 5-16 に示す。

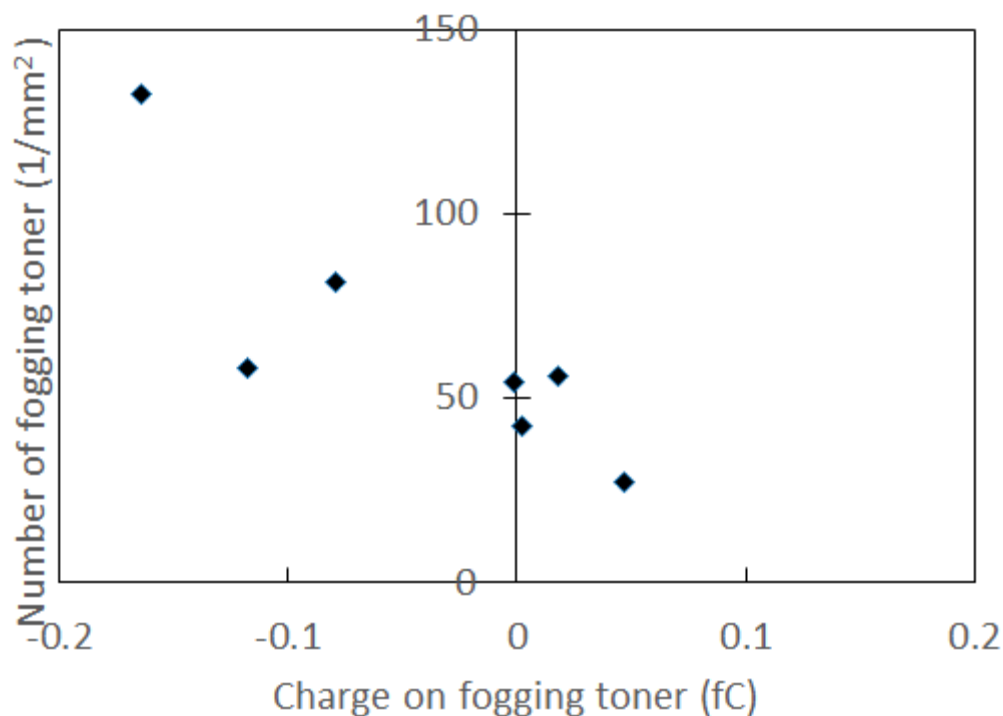


Fig. 5-16 Charge dependence of amount of toner particles on ITO substrate.

図 5-16 から、ITO 基板に付着したトナーの電荷量がプラス側に大きいと、ITO 基板に付着するトナー量が少ない関係にあることがわかる。本評価ではマイナス帯電トナーを用いており、ブローオフ法でも、その電荷量が $-22 \mu\text{C/g}$ であることを確認できている。トナー粒子表面の材料ばらつきや、現像剤中でのトナー同士の接触帯電の進行により、プラス帯電トナーを全く発生させないことも難しいが、電子写真設計としては、マイナス帯電トナーを用いていれば、プラス帯電トナーが可能な限り発生しないように、材料・プロセス設計を実施する。上記のような、電荷量に対するトナーの量的な関係を考慮すると、ITO 基板に付着するトナー量を減らすためには、現像剤中の多数を占めるマイナス帯電トナーが、非画像部として想定されている ITO 電極にトナーを付着させないことが必要である。故に、マイナス帯電トナーが ITO 電極に付着しないような電界条件、すなわち、プラス帯電トナーが ITO 電極に付着する電界条件に設定することで、ITO 電極に付着するトナー量は減少することが予測される。図 5-16 は、上記の予測を、極めて微量の模擬地汚れトナーについて、その電荷量を評価することにより、裏付けた結果と考えられる。

5-4 まとめ

MEMS ピンセットを用いた単一粒子電荷量計測システムの in-situ 計測への応用研究

を実施した。具体的には、モデル試験機により、地汚れ現象を模擬したトナーを発生させて、本計測システムによるトナー電荷量の in-situ 計測と、発生メカニズムの検討を実施した。現像電圧条件と発生地汚れトナー量、トナー電荷量の関係を考察し、トナー電荷量がプラス側に大きいと、地汚れを模擬したトナーの発生量が少なくなる傾向にあることを示した。

コロイドプローブ法では、接着剤による粒子固定の工程が必要な為、実質的に in-situ の電荷量計測は不可能である。本章の結果は、計測スループットに加えて、in-situ 計測が可能という点においても、本計測システムがコロイドプローブ法に対して優位性を有することを示している。各電圧条件で 10 粒子という限られた粒子であっても、メカニズムを示唆する情報が得られており、異常発生した粒子の電荷量を計測することで、より感度の高い情報を抽出できているものと考えられる。

第 6 章 MEMS ピンセットによる単一粒子電荷量計測技術と表面電位顕微鏡 (KFM) による応用解析 - トナー粒子表面上の電荷偏在化の研究

要旨

第 2 章, 第 3 章にて構築した MEMS ピンセットと AFM カンチレバーを用いた一粒子電荷量計測技術と表面電位顕微鏡 (KFM) を用いて, トナー粒子表面上のミクロな電荷分布を解析した. 具体的には, 電子写真技術における転写プロセスの放電現象がトナーの電荷分布に与える影響について解析した. 転写電流により放電強度を変えた転写残トナーについて, 仮想電荷中心を評価し, 更に, KFM による表面電位分布と比較した. 転写電流と仮想電荷中心, 表面電位分布の関係から, 転写ニップ内の放電暴露による粒子表面上で電荷の偏在化が進行することを明らかにした.

6-1 緒言

第 5 章と同様に, 第 2 章の単一粒子計測技術の, 粉体挙動メカニズム解析に対する有効性を検証した研究を報告する. 本章では, 本計測技術と既存の分析技術と組み合わせたメカニズム解析により, 新たな知見獲得に繋がられた研究について述べる (図 6-1). 電荷量や付着力に, 従来手法による計測・分析結果を加えることで, 多角的な考察が可能になることを示す.

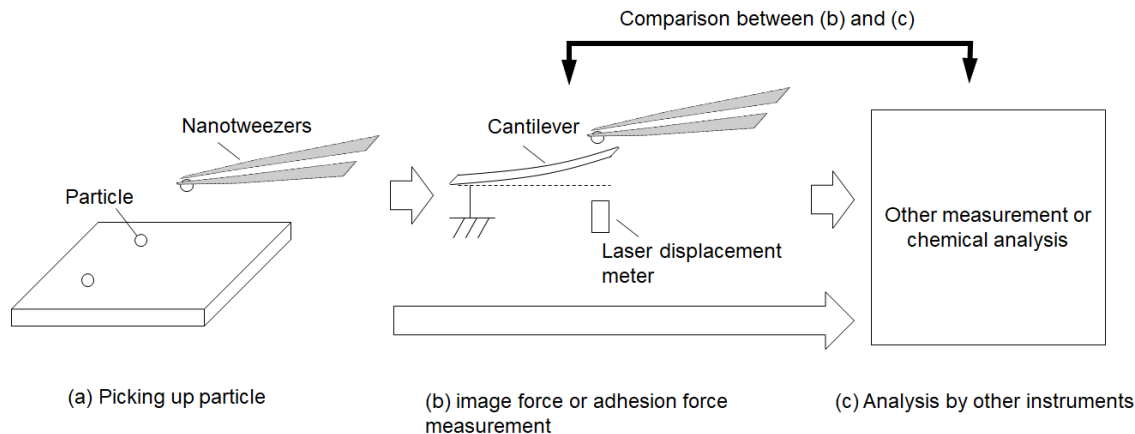


Fig. 6-1 Analysis strategy by combination of proposed nanotweezers method and conventional material analysis techniques.

研究対象には, トナーのミクロな帯電挙動を取り上げた. 特に, 電子写真技術における放電現象が, トナーのミクロな電荷分布に与える影響を研究対象として設定した.

電子写真は、摩擦帯電させたトナー粒子を、電界で移動させ、紙上の狙いの位置にトナー粒子を配置・定着させることで、画像を形成する技術である。トナーを移動させる為に、トナー粒子に作用させる力は、電界とトナー電荷量に依存する。電子写真プロセスにおけるトナーの移動を正確に理解し、制御するためには、トナーの帯電現象に関わるメカニズムを正しく理解する必要がある。

トナーの帯電メカニズムを考察するにあたり重要なことは、粒子表面上でのミクロな電荷分布の不均一性を含めて考察することである。トナーは高抵抗材料である樹脂成分に、複数の機能材料が混合されているミクロン粒子であり、その表面上に電荷が均一に存在していることは考えにくい。実際に、走査型プローブ顕微鏡(SPM, Scanning Probe Microscope)のアプリケーションの一つである表面電位顕微鏡(KFM, Kelvin Probe Force Microscopy)による観察で、外添剤による電位変化等、トナー表面の電荷分布の不均一性は確認されている^{(6-1), (6-2)}。更には、電子線ホログラフィー観察により、トナー粒子表面上の静電気分布の不均一性を検証する試みもなされている。具体的には、岡田らは、電荷分布の不均一性が外添剤の添加で引き起こされることを想定した検証を実施している。電子線照射により帯電させた SiO_2 を電子線ホログラフィーで観察することで、電位分布の不均一性を示唆する結果を得られたことを報告している⁽⁶⁻³⁾。

一方で、電荷分布の不均一性は、部品とトナーの付着力、すなわち、部品からのトナーの離脱・移動のし易さにも大きく影響する。具体的な従来研究としては、遠心分離法によるトナーの付着力の実測値と電荷分布を比較考察した研究が有名である。均一な静電気分布から導かれる電荷密度を基に算出した付着力よりも、付着力の実測値は数～数十倍大きいこと、これらの差異を説明するためには、Charge-Patch モデルと称される不均一な電荷分布モデルを導入すべきことが報告されている⁽⁶⁻⁴⁾。Charge-Patch モデルの具体的な内容は、部品表面近傍に電荷が集中して、すなわち、局在化して存在しないと、付着力の実測値に相当する大きさの鏡像力は作用しない、とするものである。更に、飯村らは、トナー表面への外添剤被覆による静電的付着力の変化についても、Charge-Patch モデルにより説明できることを報告している⁽⁶⁻⁵⁾。

上記のように、トナーのミクロな電荷分布について、検証結果は蓄積されつつあるものの、その内容は主として外添剤、母体樹脂等のトナー材料の電荷分布の影響を研究したものや、付着力と電荷量を比較した理論的な考察に限られる。すなわち、従来研究は静的状態におけるトナーの電荷分布に関する研究が主であり、物理的作用を受けることによる動的な電荷分布の変化については、これまで研究されていない。電子写真プロセスでは、トナーはキャリア以外の部品（感光体、転写ベルト、定着ベルト）との接触し、転写ベルトでは転写ニップ近傍での放電にも晒されるが、このような物理的作用の、トナーの電荷分布に与える影響については、筆者らの把握している範囲において、ほぼ検証されていない。理由は様々に考えられるが、物理的作用を受けたトナー粒子について、その状態が大きく変化しない間に帯電状態を調べる手段が無かったこと、すなわち、ト

ナーのミクロな帯電状態を in-situ に調べる手段が無かった為と、筆者らは推測する。

以上の背景から、本章では、MEMS ピンセットによる一粒子電荷量計測技術と表面電位顕微鏡を組み合わせることで、転写ニップ部での放電作用によるトナーのミクロな帯電変化の検証を試みた。特に、本章では、カラー画像を形成するために、転写ベルト上に感光体ドラム上のトナー像を転写する 1 次転写プロセスに着目する (図 6-2)。1 次転写プロセスは、CMYK 各色について、それぞれの感光体上で作造したトナー像を転写ベルト上に重ね合わせるプロセスである。一般的に、転写プロセスでは、トナー移動のための電界強度を上げるほど、トナーに作用する電氣的な力は増加するが、一方で、転写ニップにおける放電によりトナーの電荷量が変化する。結果として、電界強度の増加が必ずしも、トナーの移動効率である転写効率の改善につながらないことが知られており⁽⁶⁻⁶⁾、放電によるミクロなトナーの帯電変化を正確に理解することは、転写効率改善の重要な知見になりえると考えられる。

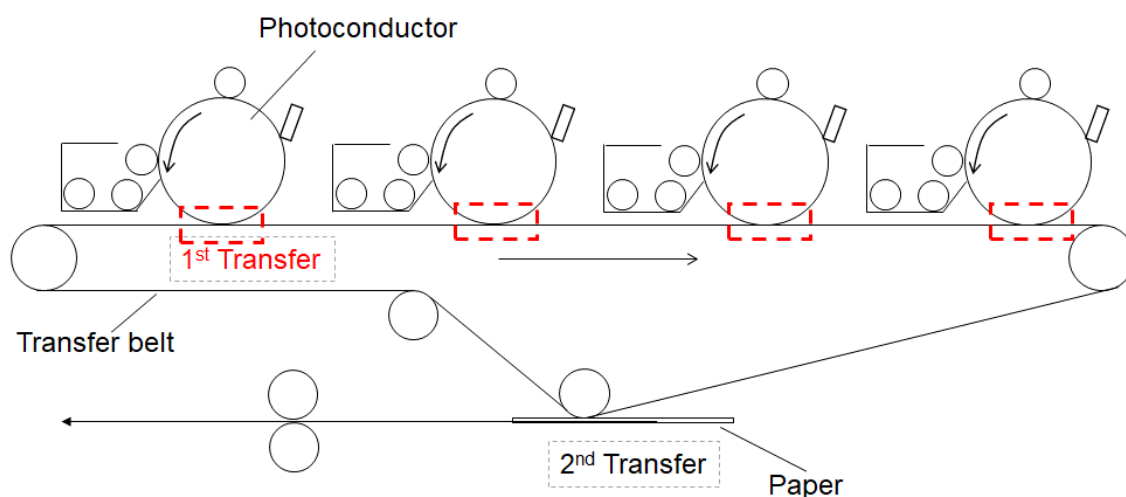


Fig. 6-2 Transfer process in electrophotography system.

本研究で検討してきた MEMS ピンセットによる一粒子電荷量計測技術は in-situ な電荷量計測が可能で、鏡像力カーブの変化率から、粒子表面に存在する電荷の重心 (以下、仮想電荷中心) が推定できる (図 6-3)。表面電位顕微鏡は、上記の従来研究が示すように、トナーを含めたミクロな電位像を取得可能である。前者は、電荷情報としては電荷の重心位置のみではあるものの、高い計測スループットでミクロな帯電情報を収集できるのに対して、後者は、計測スループットが低いものの、2 次元でのミクロな電位像を取得できる。すなわち、両手法は補完的な関係にあり、両手法を組み合わせることで、多角的な解析が可能になると考えられる。

本研究では、上記のアプローチにより、トナーというミクロン粒子の表面上で電荷が偏在化する様子を観測できた。以下に、詳細を報告する。

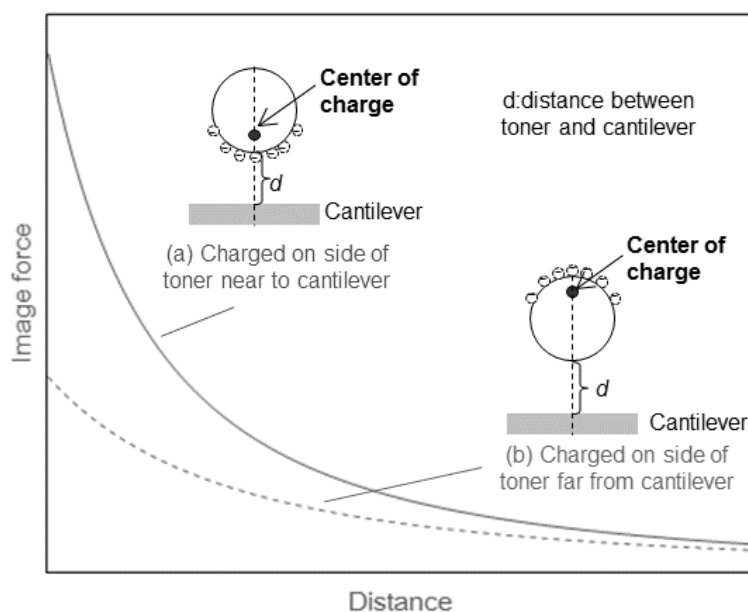


Fig. 6-3 Effect of charge center on image force.

6-2 実験方法

中間転写体方式の電子写真プロセスを模擬するモデル試験機にて、転写残トナーを作製した。作製した転写残トナーについて、MEMS ピンセットによる電荷量・仮想電荷中心計測と表面電位顕微鏡(KFM, Kelvin Probe Force Microscopy)による表面電位イメージングを実施した。

モデル試験機において、感光体ドラム上にトナーが現像され、中間転写ベルト背面に設けた印加ローラによって、感光体ドラムから中間転写ベルトへトナー像を転写されるプロセスが模擬される。上記のモデル試験機により、転写プロセスを経た後に、感光体ドラムを強制停止させ、転写プロセスを通過し、感光体ドラム上に残るトナー、すなわち、転写残トナーが作製される（図 6-4）。電子写真による転写プロセスは、電流制御方式が一般的である。本検討では、転写効率の制御因子であり、かつ、転写ニップでの放電強度に寄与する因子でもある転写電流を変えて、転写残トナーを作製した。実験には負帯電性トナーを用いた。なお、解析対象である、感光体ドラム上トナーの円面積相当径は $5.4 \mu\text{m}$ であった。円面積相当径は、トナーが付着した感光体ドラム表面の光学顕微鏡観察結果から、画像処理ソフト Image J により計測したトナー粒子の平均面積より求めた⁽⁶⁻⁷⁾。具体的には、転写電流を変えた際の、複数の光学顕微鏡観察結果から、計 300 粒子のトナーについて計測した。

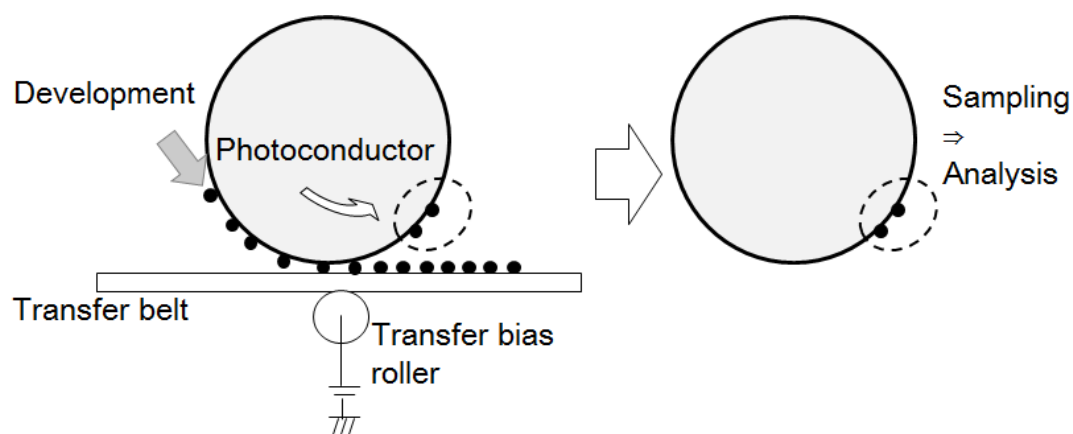
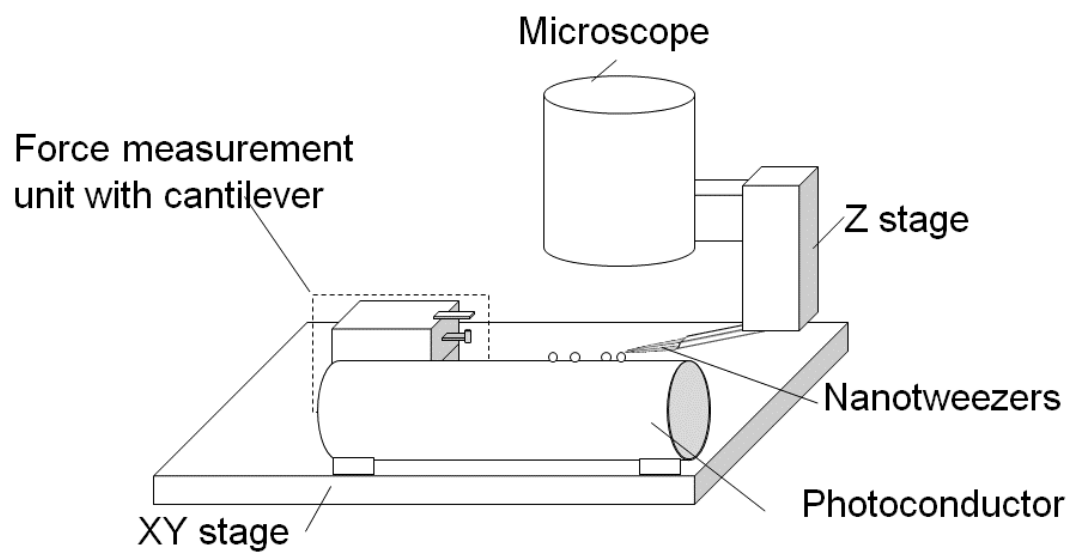


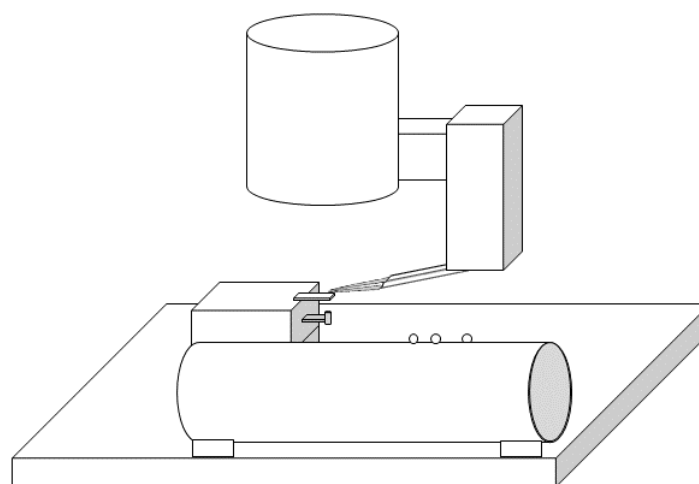
Fig. 6-4 Schematic diagram of preparation of transfer residual toner.

転写残トナーの帯電状態は、以下の手順で評価した。

MEMS ピンセットによる単一粒子電荷量計測においては、XY ステージ上に転写残トナーが付着した感光体ドラムを設置し、感光体ドラムからトナー粒子をナノピンセットで採取することで電荷量を計測した (図 6-5)。感光体ドラムは、V 字状の溝が設けられたブロックを介して、XY ステージ上に設置した。計測時は、ナノピンセットでのサンプリングが可能となるように、転写残トナーが付着している領域が上面となるように、感光体ドラムを XY ステージに設置した。光学顕微鏡画像により、感光体ドラム上の孤立した転写残トナーとナノピンセットの位置合わせ、把持作業を実施した後、鏡像力計測に移行した。なお、図 6-6 は、転写電流 $25\mu\text{A}$ における、感光体ドラム上から、トナーをサンプリングする様子を光学顕微鏡にて観察した結果である。感光体ドラム上に、付着したトナーに、ナノピンセットがアプローチできている様子がわかる。



(a) Picking up toner particle



(b) Image force measurement

Fig. 6-5 Experimental apparatus for image force measurement of a single toner particle.

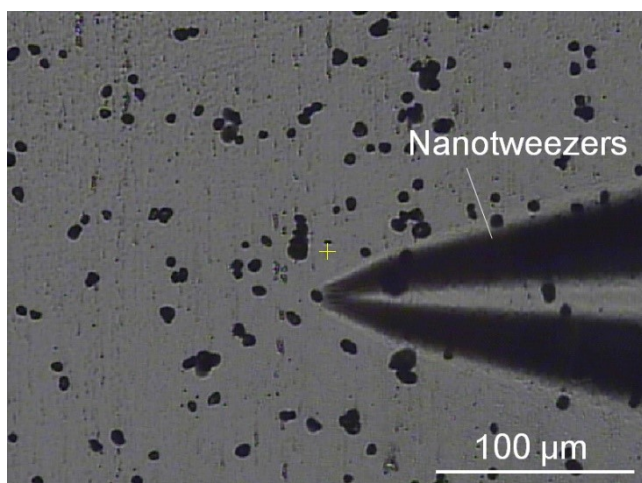


Fig. 6-6 Optical microscope images of nanotweezers approaching a particle.

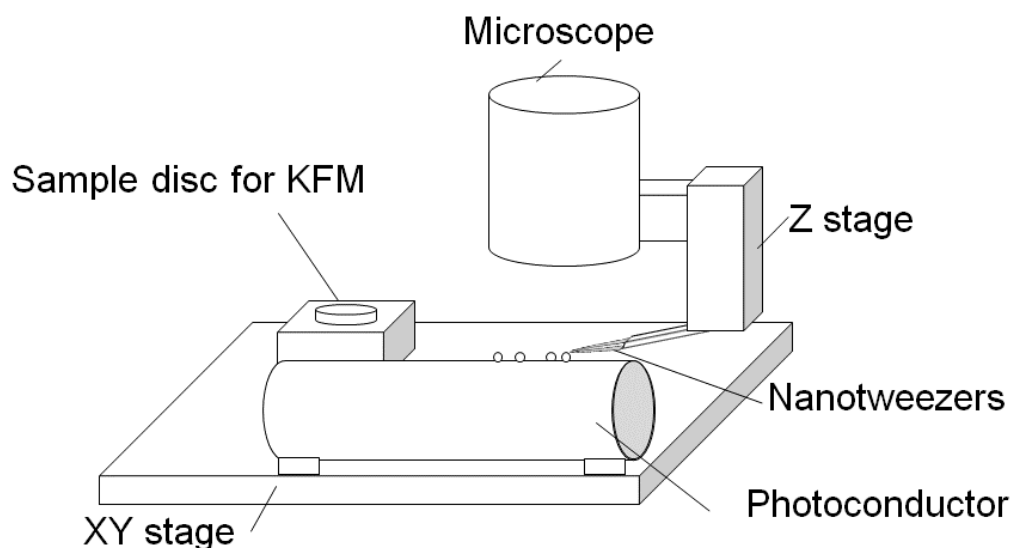
微小力計測ユニットには、オリンパス社製金コートカンチレバーBL-RC150VB(バネ定数:0.006 N/m, 共振周波数:13 kHz, 長さ×幅×厚さ:100×30×0.18 μm)をセットした。

サンプリングした各粒子について、電荷極性を判別し、更に、鏡像力を計測した。2-4-3 記載の通り、電荷極性を判別する際は、カンチレバーへの電圧印加によるカンチレバーのたわみが測定可能になるまで、カンチレバーをトナー側へ近づけた。具体的には、光学顕微鏡レンズに付随する Z ステージにより、トナーとカンチレバーの距離を変えながら、カンチレバーへの電圧印加時のカンチレバー変位をレーザー変位計でモニターすることにより、トナーとカンチレバーとの距離を調整した。カンチレバーへの電圧印加は、0, ± 0.5 , ± 1 V の 5 水準の条件で実施した。印加電圧に対する、カンチレバー変位の変化の傾向から、トナーの電荷の極性を判別した。その後、トナーを把持したナノピンセットを光学顕微鏡レンズに付随した Z ステージにより 5 μm ほど、カンチレバーから遠ざけ、鏡像力計測を開始した。鏡像力を計測する際は、トナーとカンチレバーが接触するまで、ピエゾステージを速度 10 $\mu\text{m/s}$ で移動させた。鏡像力計測前のトナー・カンチレバー間距離は、計測対象の粒子毎に異なるが、その距離範囲は 5~10 μm であった。上記の距離範囲は、トナーの電荷による鏡像力が作用しない距離であり、トナー鏡像力-変位曲線の測定を開始するにあたり、トナー、カンチレバーが十分に離れていることを意味する。得られた鏡像力計測結果から、3 章記載の不均一帯電モデルに基づき、電荷量及び仮想電荷中心を算出した。

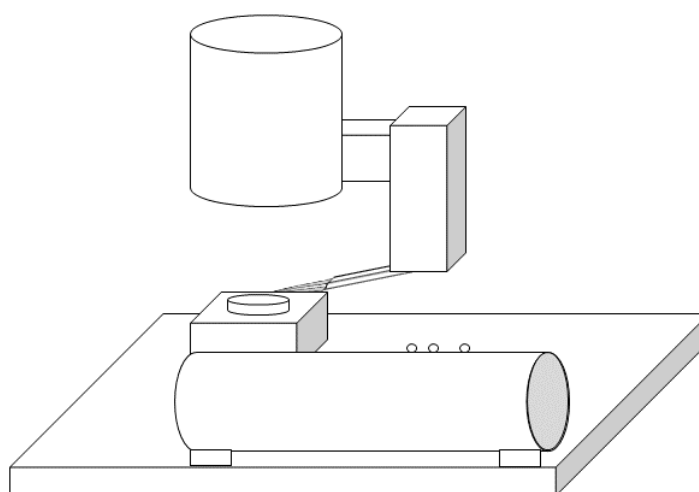
KFM による電位イメージングにおいては、ナノピンセットにより転写残トナーをサンプリングすることで実施した。

具体的には、XY ステージ上に、感光体ドラムと SPM 用試料ディスク（以下、試料ディスク）を設置し、感光体ドラムからナノピンセットで採取したトナーを試料ディスクに固定した(図 6-7)。感光体ドラムは、電荷量計測時と同様に、V 字状の溝が設けられたブロックを介して、XY ステージ上に設置した。試料ディスクにはステンレス製の 20

mmφの円盤を用い、この円盤に、カーボンテープによりトナーを固定した。試料ディスク上の粒子固定位置を短時間で特定し、速やかに KFM イメージングに移行できるように、カーボンテープ上に、カッターでマーキングをおこなった。このマーキングがナノピンセットによる電荷量計測システム、及び、SPM 装置付随の光学顕微像の視野に含まれるように、マーキング位置近傍にトナーを固定した。トナー1粒子を固定した後、試料ディスクを SPM 装置に移動させて、KFM イメージングを実施した。



(a) Picking up toner particle



(b) Depositing toner particle on sample disc for KFM

Fig. 6-7 Experimental apparatus for picking up a particle and fixing it on a KFM sample table.

本検討では、転写ニップ近傍での放電による電荷分布の変化を詳細に調べるため、サンプリング時にトナーの向きを変えずに試料ディスクにトナーを固定した場合と、トナーサンプリング後、トナーの向きを上下反転させて試料ディスクに固定した場合とにおいて、KFM イメージングを実施した（図 6-8）。後者については、2-2 記載の、ナノピンセットを固定するアルミ棒の回転機構を利用して、試料ディスクにトナーを固定した。具体的には、トナーをサンプリングした後に、アルミ棒の回転により、トナーを 180° 回転させた後、カーボンテープ上にトナーを固定した。上記のようにトナーのサンプリング及び固定方法を変えることで、トナー粒子表面の転写ベルト側と、感光体側について、すなわち、放電の暴露面とその反対側の面についての、KFM イメージングを実施した。

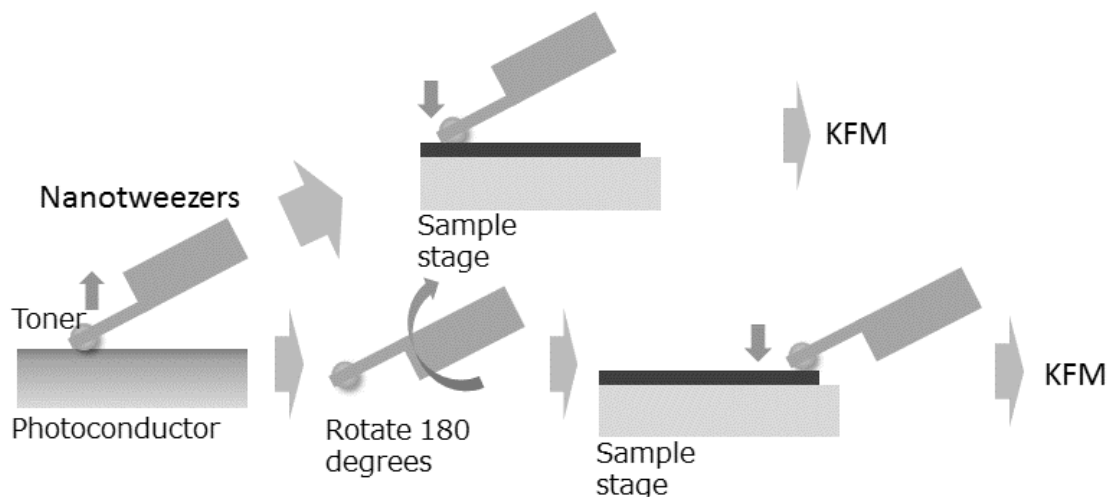


Fig. 6-8 Overview of picking up a toner particle and KFM observation using nanotweezers.

表面電位顕微鏡(KFM)は、既述の通り、走査型プローブ顕微鏡(SPM, Scanning Probe Microscope)のアプリケーションの一つであり、探針－試料間の静電気力の検出により表面電位を測定する技術である（図 6-9）⁽⁶⁻⁸⁾。探針には、白金等の金属でのコーティングにより導電性を持たせたカンチレバーを用いる。通常のタッピングモードと同様に、カンチレバーを周波数 ω_1 で強制振動させながら、かつ、カンチレバーには強制振動とは異なる周波数 ω_2 で振動する交流電圧を印加する。カンチレバーに作用する力のうち、周波数 ω_2 で振動する力成分を抽出し、更に、該力成分がゼロになるようなオフセット電圧を、カンチレバー・試料間に印加することで、探針－試料間の電位差が求められる。

KFM イメージングは、Dimension Icon（ブルカー・エイエックス社）により実施した。イメージングは、形状撮像の後に一定の高さをリフトさせて電位撮像を実施するリフトモードでおこなった。カンチレバーは、白金コーティングが施されたオリンパス社製電気測定用カンチレバーOMCL-AC240TM-B3(バネ定数:2 N/m, 共振周波数:70 kHz, 長さ×

幅×厚さ:240×40×2.3 μm)を使用した.

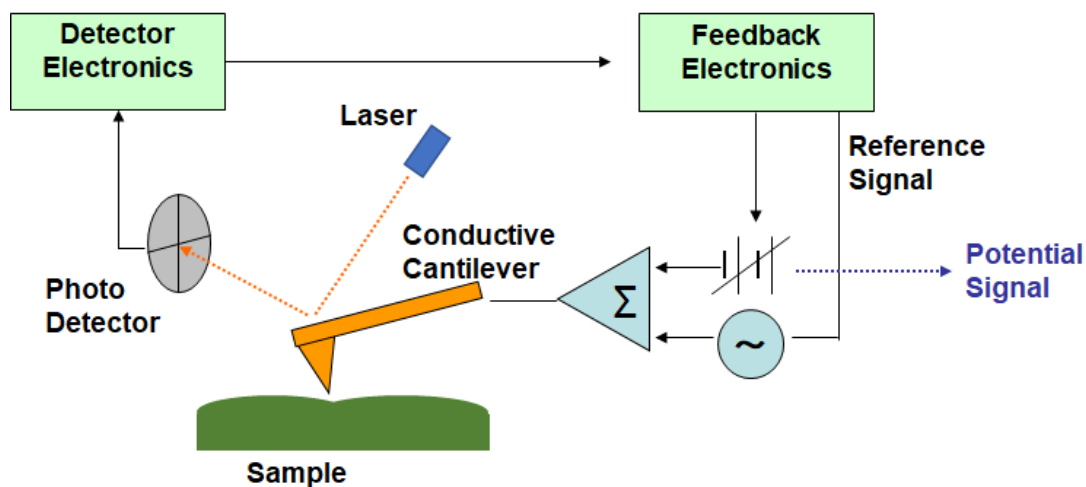
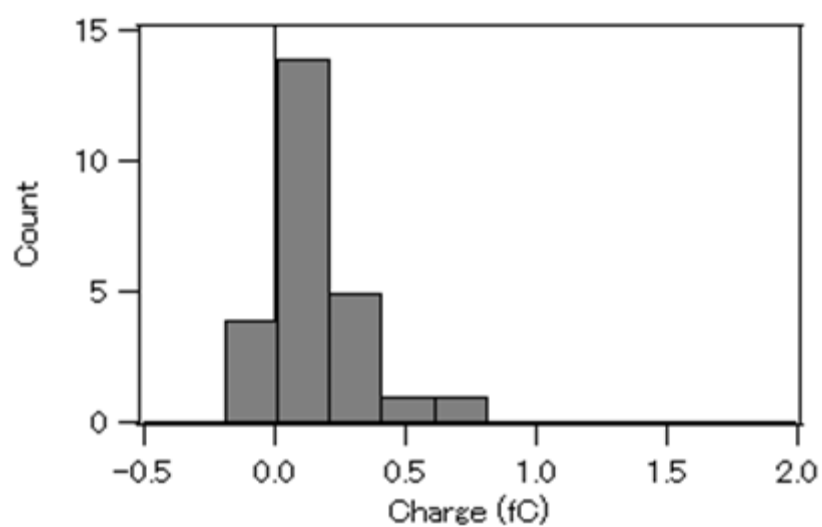


Fig. 6-9 Measurement principle of KFM.

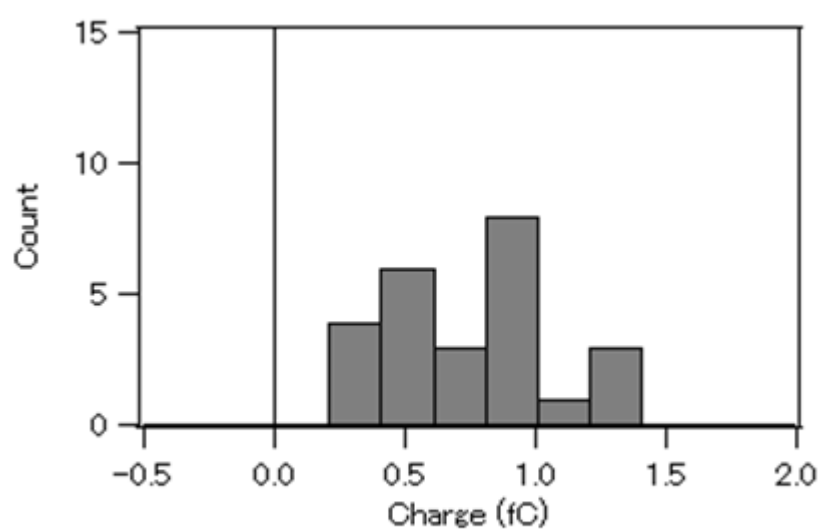
6-3 結果と考察

図 6-10, 図 6-11 に, 本一粒子電荷量計測技術による転写残トナーの電荷量計測結果を示す. 転写電流を $10\ \mu\text{A}$, $25\ \mu\text{A}$, $40\ \mu\text{A}$ の 3 水準で変え, 各々の条件において, 25 粒子ずつのトナーを計測している. なお, 既述の通り, 電子写真による転写プロセスは, 電流制御方式が一般的であり, かつ, 転写電流とともに, 転写ニップ部における放電強度が増加することが知られている.

図 6-10 は 25 粒子の電荷量のヒストグラムを転写電流条件毎に示している. 各々の図においては, 電荷量の範囲 $-1.2\ \text{fC}$ から $+2.8\ \text{fC}$ で, $0.2\ \text{fC}$ 毎に区切った範囲毎に含まれる粒子数が示されている. 図 6-11 は各条件の平均値を示しており, エラーバーは標準偏差を示す.



(a) Transfer current of $10\ \mu\text{A}$



(b) Transfer current of $25\ \mu\text{A}$

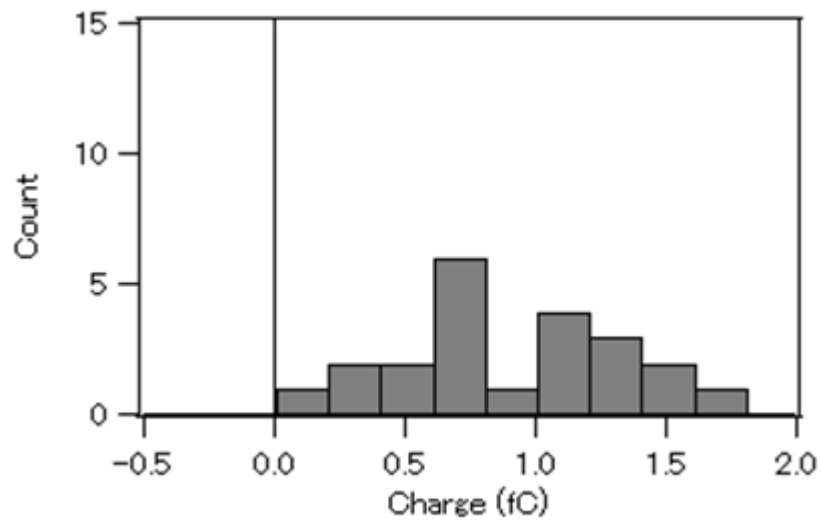
(c) Transfer current of 40 μA

Fig. 6-10 Histograms of toner charge obtained by nanotweezer measurements.

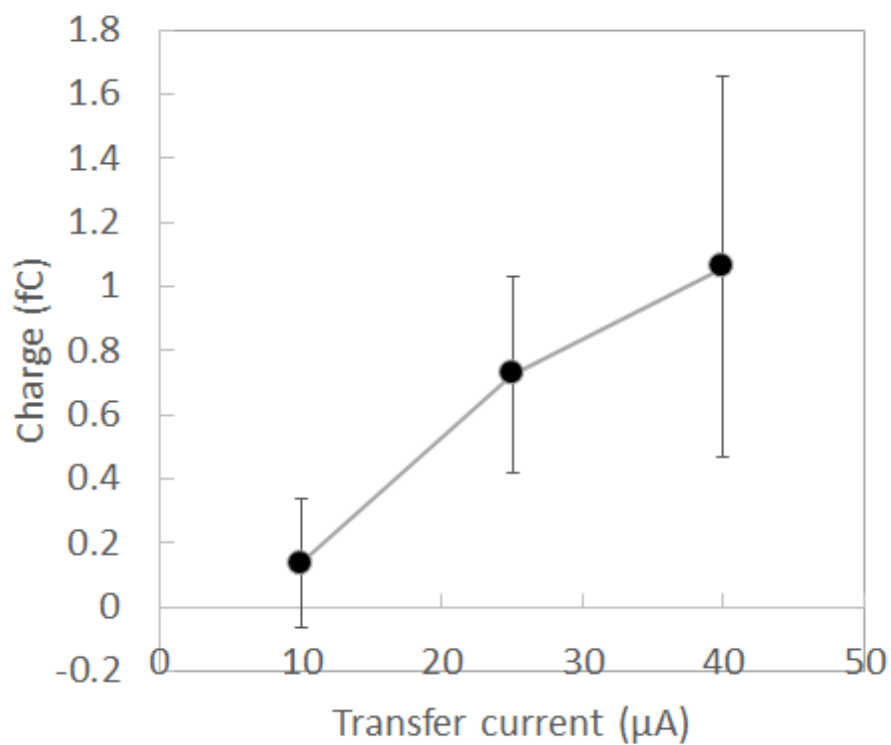
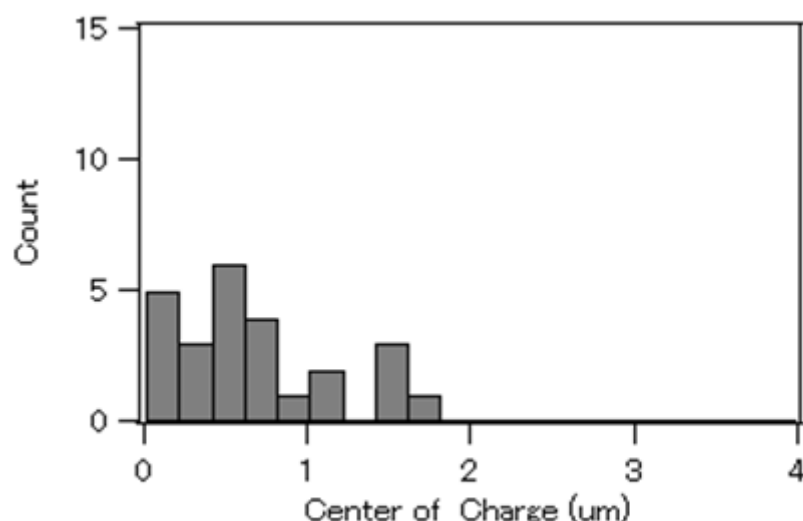


Fig. 6-11 Transfer current dependence of toner charge.

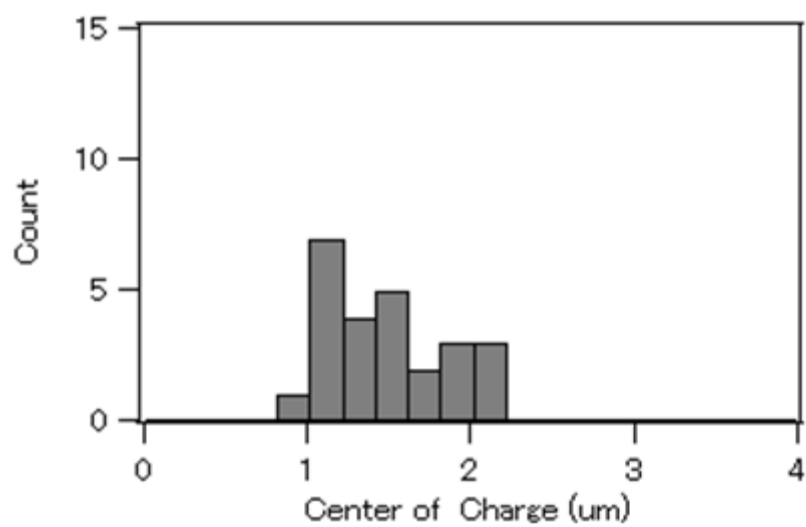
図 6-10 から、バラツキを含めても、転写電流の増加とともに電荷量がプラス側に増

加していることがわかる。詳細には、転写電流 $10\ \mu\text{A}$ の条件では、25 粒子中 4 粒子はマイナス帯電であったが、転写電流 $25\ \mu\text{A}$, $40\ \mu\text{A}$ の条件では全てプラス帯電であり、分布の最大値も、転写電流とともに増加する。平均値としても、図 6-11 に示されるように、転写電流が増加するとともに電荷量もプラス側に増加する。文献⁽⁶⁻⁶⁾等からも、転写ニップ近傍では、転写電流が増加することにより、放電強度が増し、感光体上のトナーが、放電で生成され、より大きなプラス電荷に暴露されることが指摘されている。図 6-10, 図 6-11 は転写電流の増加にともなう、転写ニップ部の放電強度の増加が、トナーの電荷量に与える影響を表していると考えられる。

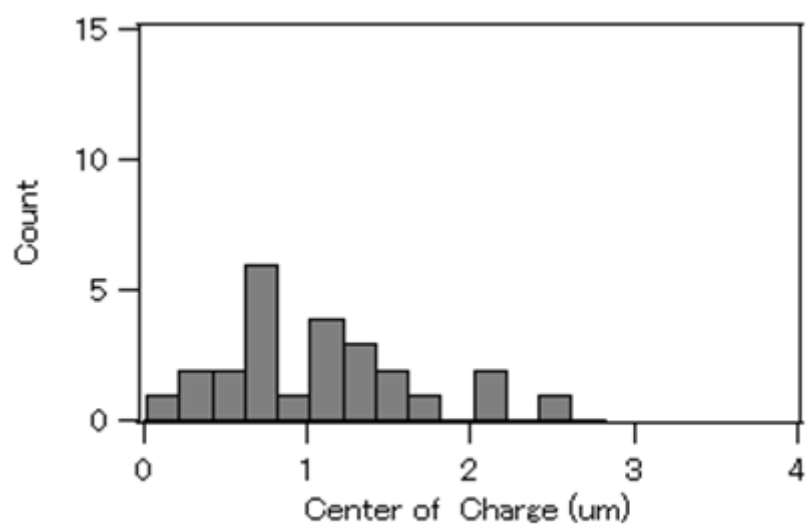
第 3 章に記載したように、本計測技術では、電荷量とともに、仮想電荷中心も算出される。図 6-10, 図 6-11 において電荷量と同時に算出した仮想電荷中心の結果を図 6-12, 図 6-13 に示す。電荷量と同様に、各々の結果は、ヒストグラムと平均値で示す。より具体的には、図 6-12 は、仮想電荷中心について、 $0.2\ \mu\text{m}$ の範囲毎に該範囲に含まれる粒子数をカウントした結果を示す。図 6-13 は、図 6-12 の各転写電流条件での平均値を示しており、図中のエラーバーは標準偏差を示す。図 6-12, 図 6-13 の結果から、転写電流とともに、仮想電荷中心が増加することがわかる。本評価において、仮想電荷中心は、感光体からトナーをサンプリングする際のトナー底面を原点として算出している。すなわち、仮想電荷中心のゼロ点はトナー表面上の感光体との接触点である。上記の仮想電荷中心の定義から、図 6-12, 図 6-13 により、仮想電荷中心が転写電流の増加とともに、転写ベルト側に推移することが分かる。トナーは感光体に付着した状態で、転写ニップに搬送され、転写ベルト側より放電を暴露される (図 6-4)。以上の結果は、図 6-11 における電荷量増加がトナー粒子表面で一様に進行するのではなく、転写ベルト側、すなわち、放電を暴露される側の電荷密度がより高くなるように進行することを示唆する。



(a) Transfer current of $10\ \mu\text{A}$



(b) Transfer current of 25 μA



(c) Transfer current of 40 μA

Fig. 6-12 Histograms of charge centers obtained by nanotweezer measurements.

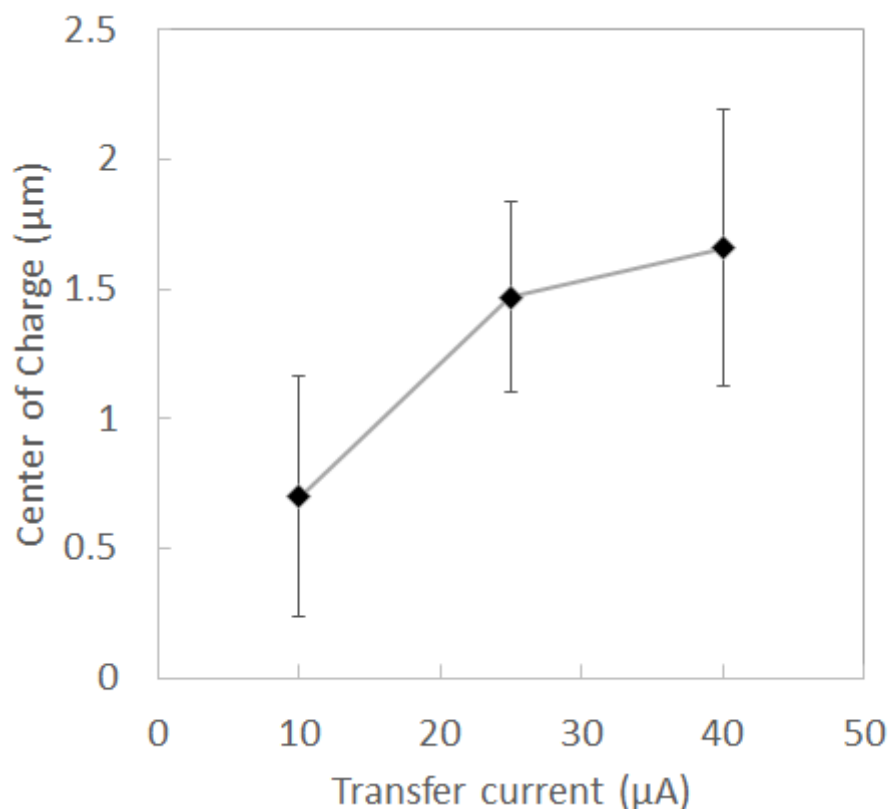


Fig. 6-13 Transfer current dependence of charge center.

図 6-12, 図 6-13 の仮想電荷中心の結果から, 転写ニップ部の放電が, トナー粒子全体の電荷量だけでなく, トナー表面のミクロな電荷分布も変化させることが予想される。すなわち, トナー表面の各所において, 電荷密度が一定量増加・減少しているわけではなく, 領域により, 表面電荷密度の変化量が異なり, 結果として, 表面電荷量の総和も変化することが予想される。一方で, 図 6-12, 図 6-13 の仮想電荷中心は, 鏡像力計測結果における力の変化率から, 不均一帯電モデルに基づく鏡像力の理論式により最小二乗法で算出された値であり, 粒子表面の電荷の存在状態を, 直接, 観察・計測して得られた結果ではない。そこで, トナー粒子表面の電荷分布の変化を, より明確に理解するために, 転写残トナーの表面電位像を KFM により観察した。放電暴露の影響を捉える為, 6-2 に記載の通り, 観察は転写ベルト側, 感光体側の両面について実施した。トナーのサンプリング含めて, KFM は, ナノピンセットによる電荷量計測技術ほどの計測スループットは望めないため, 転写電流を $10\mu\text{A}$, $60\mu\text{A}$ の 2 条件とした。代表的な観察結果と, 電位プロファイルを図 6-14, 図 6-15 に示す。なお, 電位プロファイル計測は, KFM 画像中に記載したライン位置にて実施している。

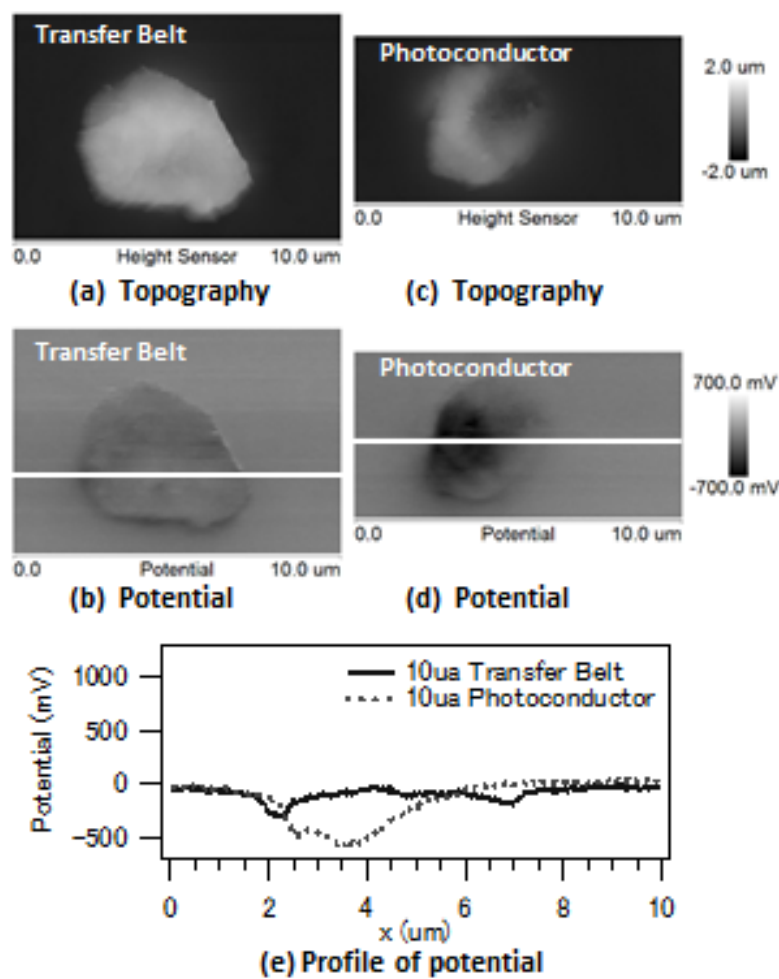


Fig. 6-14 KFM images (a), (b), (c), (d) and potential profile (e) of transfer belt side of transfer residual toner at a transfer current of 10 μA . (a) and (c) show the topography image of the transfer belt side and photoconductor side, respectively. (b) and (e) show the potential image of the transfer belt side and photoconductor side, respectively.

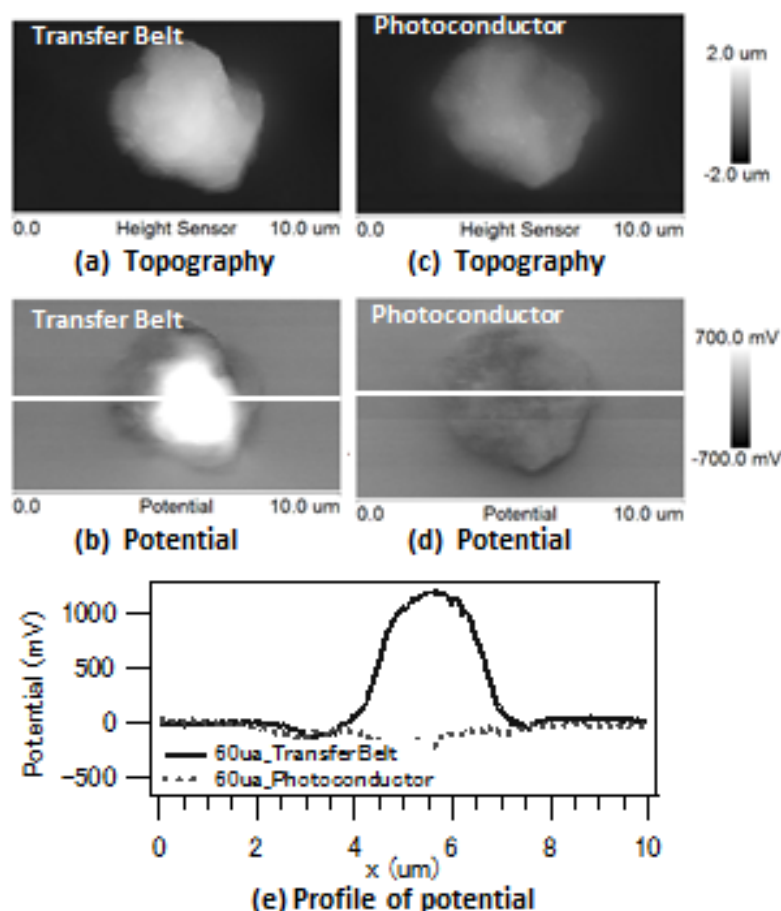


Fig. 6-15 KFM images (a), (b), (c), (d) and potential profile (e) of the transfer belt side of transfer residual toner at a transfer current of 60 μA . (a) and (c) show the topography image of the transfer belt side and photoconductor side, respectively. (b) and (e) show the potential image of the transfer belt side and photoconductor side, respectively.

図 6-14 から、転写電流 10 μA の条件では、感光体、転写ベルト側の何れの面でも、負に帯電しているのに対して、図 6-15 から、転写電流 60 μA の条件では、感光体側の面は負に帯電している一方で、転写ベルト側の面は、正に帯電していることがわかる。放電暴露による電荷分布の変化が、感光体側のトナー表面と、転写ベルト側のトナー表面とで異なることが、図 6-14、図 6-15 により示されている。

図 6-14、図 6-15 における表面電位像から、感光体、転写ベルト側の各面の平均電位を算出した結果を図 6-16 に示す。平均電位は、各転写電流条件で 5 粒子の観察結果を基に算出している。表面電位像中のトナーに該当する領域について、各画像毎に平均電位を算出した後、更に、同一転写電流、同一面（感光体側の面、及び、転写ベルト側の面）について平均値を算出している。図中のエラーバーは 5 粒子の標準偏差を示す。図 6-11 と同様に、図 6-16 から、転写電流が大きくなると、転写ベルト側の電位がプラ

ス側に増加することがわかる。KFM の表面電位像からも、放電暴露による電荷の変化が、粒子表面で一様に増加するのではないことがわかる。より具体的には、感光体側よりも転写ベルト側のトナー粒子表面がより大きな電荷増加が進行していることが確認できる。更に、転写電流 $60\text{ }\mu\text{A}$ では、トナー粒子の感光体側が -115 mV を示しているのに対して、トナー粒子の転写ベルト側は $+500\text{ mV}$ を示しており、電位の絶対値として、トナー粒子の転写ベルト側は感光体側に比べて約 5 倍である。転写電流を上げることで、粒子の平均的な電荷量としても、プラス側に推移していることも推測される。以上の結果から、KFM イメージングの結果である図 6-16 は、放電暴露による、電荷量のプラス側への増加と、感光体側から転写ベルト側への電荷重心位置の推移を示唆する結果であることがわかる。すなわち、KFM イメージングの結果も、ナノピンセットによる電荷量計測の結果である図 6-10 から図 6-13 と、同様の傾向を示していると考えられる。

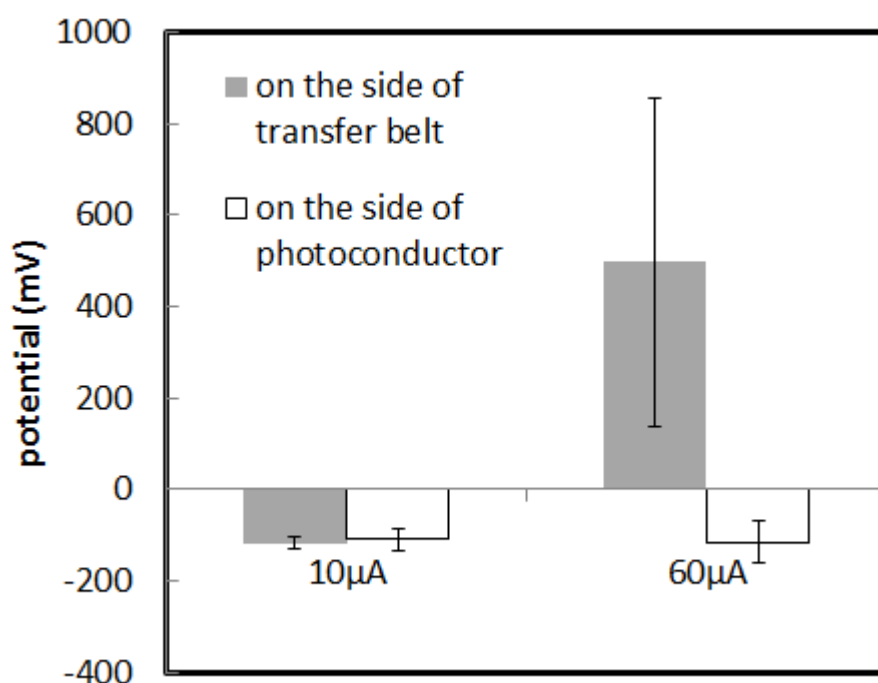


Fig. 6-16 Comparison of the average potential calculated from KFM between the transfer belt side and photoconductor side.

一方で、転写電流 $10\text{ }\mu\text{A}$ における、一粒子電荷量計測技術による評価結果が、トナーの電荷がプラスであることを示すのに対し、KFM イメージングでは同条件で、トナー表面の電位がマイナス電位であることを示している。上記の手法間による極性の差異は、サンプリングから計測までに要した時間の影響と推測する。すなわち、ナノピンセットによる一粒子電荷量計測技術では、トナーサンプリング後に直ちに鏡像力計測を開始できるが、KFM イメージングではトナーサンプリング後に、装置間でのサンプルの移動と装置の条件設定の時間が必要である。ナノピンセットによる一粒子電荷量計測に比べ、

KFM イメージングでは、トナーサンプリング後、観察を開始するまでの時間が長くなるため、若干の電荷散逸が進行したと推測する。また、本研究では、負帯電トナーを用いており、トナー粒子がプラス電荷を保持しにくいことも推定される。すなわち、放電によって暴露されたプラス電荷が、トナー表面で保持されにくい可能性がある。その結果、KFM イメージングにおいて、電荷散逸の影響が表れた可能性もある。以上の理由により、ナノピンセットによる一粒子計測技術による電荷量と、KFM イメージングの電位値にて、電荷極性の不一致が生じたと推定する。

以上の結果を踏まえて、両手法で共通する、転写ニップでの放電暴露による電荷量のプラス側への増加と、感光体側から転写ベルト側への電荷重心位置の移動について、図 6-17 のように考察する。

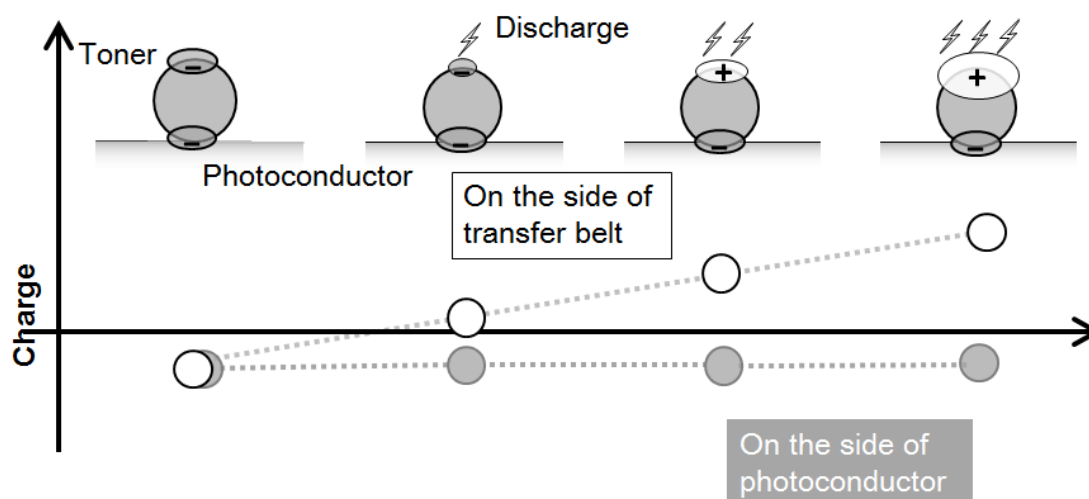


Fig. 6-17 Charge inclination model of transfer residual toner.

転写電圧の印加により、転写ニップ近傍、すなわち、感光体と転写ベルト接触部近傍で、放電が発生する。感光体上のトナーは、転写ニップ進入前はマイナスの電荷を保有しているが、感光体の回転にともない、転写ニップに近づくにつれて、放電で生成したプラスイオンに暴露される。その際、転写ベルト側のトナー粒子表面はプラスイオンに直接暴露されるが、感光体側のトナー粒子表面は、プラスイオンに直接暴露されない。故に、感光体側のトナー粒子表面は、転写ベルト側のトナー粒子表面ほどプラスに帯電しないと推測される。上記の傾向は、転写電流が大きくなると、より顕著となり、トナー粒子の転写ベルト側にプラス電荷がより多く存在するようになると考えられる。ナノピンセットによる電荷量計測結果である仮想電荷中心の変化、及び、KFM イメージングによる、転写ベルト側と感光体側での電位分布の差異は、上記のモデルで説明されると考えられる。緒言にて記載したように、転写効率の改善を検討するためには、転写ニップでの放電による、トナーの電荷量変化のメカニズムを理解することが必要である。上記は、筆者の理解している範囲において、転写プロセスでのトナー電荷量変化をミク

ロに捉えた唯一のモデルであり，改善指針立案のための重要な知見になると考えられる．なお，ナノピンセットを用いた一粒子電荷量計測技術による電荷量と，KFM イメージングでの電位像との電荷極性の不一致を考慮して，図 6-17 の縦軸においては，ゼロ点は記入していない．電荷量の相対的な変化のみを示していることに注意されたい．

一連の検討により，ナノピンセットによる一粒子計測技術と既存分析手法を活用し，両手法が補完的な役割を担うことで，新たなメカニズム解明につながることを示せた，本検討では，KFM を用いたが，ナノピンセットによる一粒子計測技術とのシナジーが期待される手法は KFM に限らない．例えば，ナノピンセットによる一粒子計測技術にて，不具合発生した粒子について，付着力や電荷量の異常値が検出できた場合，計測した該粒子について SEM 観察や組成分析を実施すれば，付着力や電荷量のような中間特性を含めて，品質不良と材料組成の関係を明らかにできる．上記のような知見は，粒子の材料開発や，使いこなしのプロセス技術において，品質改善の方向性を検討する重要な情報として活用されることが期待できる．KFM 以外の手法も含めて，ナノピンセットによる一粒子計測技術とのシナジーを期待できる分析手法との組み合わせ解析について，研究事例の蓄積が望まれる．

6-4 まとめ

MEMS ピンセットによる一粒子電荷量計測と既存分析手法を組み合わせた試行研究として，電子写真技術における転写残トナーのミクロな帯電状態を解析した．具体的には，転写プロセスにおける放電暴露により，トナー粒子表面の電荷分布が変化する様子を明らかにできた．電荷中心の情報が得られ，かつ，高スループットな MEMS ピンセットによる一粒子電荷量計測技術と，スループットが高くはないが，ミクロな電位像が取得できる表面電位顕微鏡(KFM)を組み合わせることで，マイクロ粒子表面で電荷が偏在化する様子を捉えることに成功した．

一方で，両手法において，転写電流に対する電荷分布の変化は，傾向としては，概ね一致するものの，一部のデータで，電荷極性の不一致がみられた．現状，本研究で得られた結果については，定性的な議論に留めるべきと考えられる．表面電位顕微鏡観察におけるサンプリング工程の改善を含めて計測・観察技術を向上させ，手法の定量性を確保する必要があると考えられる．また，MEMS ピンセットによる一粒子計測技術と他の分析手法との組み合わせ解析に関する研究事例についても，蓄積を継続することが望まれる．

第7章 結言

本研究では、マイクロサイズの単一粒子について、付着力、電荷量を計測する技術について、高スループット、かつ、in-situ 計測を可能とする、新たな手法の提案と構築、検証を実施した。

粉体の安定したハンドリングに大きく影響する付着力や電荷量は、その評価方法が一定量以上の粉体をマスとして扱うものが殆どであり、一粒子単位での特性評価が可能な手法は、Ducker と Butt が提案したコロイドプローブ法がほぼ唯一であった。原子間力顕微鏡のプローブであるカンチレバー先端にエポキシ樹脂により一粒子を固定することで、粒子に関わる相互作用を調べるコロイドプローブ法は、単一粒子の相互作用を高精度に計測できる利点はあるものの、計測スループットが低く、高度な実験スキルが必要とされるという課題があった。エポキシ樹脂を用いてカンチレバーに粒子を固定することから、部品に付着した粒子の in-situ 計測が困難という課題もあった。上記のような課題が存在するにも関わらず、1991 年にコロイドプローブ法の提案以来、原理的な改善は為されておらず、その活用範囲は基礎研究に概ね留まっていた。

上記のような背景を鑑みて、本研究では、MEMS ピンセットの開閉動作に粒子の固定機能を担わせることで、コロイドプローブの作製プロセスを無くし、大幅な計測スループットの向上を実現する、というコンセプトのもと、新たな計測手法を提案し、検証した。計測システムのプロトタイプを構築して、計測原理の妥当性検証を実施した。また、本計測システムを電子写真技術における粉体挙動メカニズム解析に適用して、本計測システムの有効性も示した。

第1章では、本研究の背景を述べた。代表的な粉体応用技術であり、オフィスのコピー機、レーザープリンターとして用いられる電子写真技術について紹介し、一粒子特性評価に求められる、より具体的な課題を記載した。粉体特性評価におけるコロイドプローブ法の位置づけを述べた上で、Ducker と Butt のコロイドプローブ法の提案から、粉体や表面科学、静電気研究における活用されてきた研究の歴史について述べた。2章以降で記載する研究の狙いと概略を示した。

第2章では、一連の研究のベースとなる、MEMS ピンセットと原子間力顕微鏡用カンチレバーを用いたフォースカーブ計測技術について述べた。MEMS ピンセットで把持した任意の一粒子をカンチレバーに近接・接触させ、粒子・カンチレバー間の距離を変えながら、カンチレバーに作用する力を計測するシステムを説明した。付着力計測においては、カンチレバーと MEMS ピンセットのバネ定数から、MEMS ピンセットがおおよそ剛体として扱えることを示し、粒子表面への添加剤コーティングによる付着力低下の効果を計測できることを示した。鏡像力計測においては、帯電したモデルトナーについて、ブローオフ法による電荷量の水準とともに、鏡像力が増加することを示した。

第3章では、2章にて得られた微小力計測システムでの計測結果を基に、電荷量を算出する手法を述べた。原子間力顕微鏡のフォースカーブから粒子電荷量を求めた西谷らの先行研究を参考に、粒子表面の電荷の不均一性を考慮したモデルで、フォースカーブを精度良くフィッティングできることを示した。得られた電荷量がブローオフ法と定性的に一致することから、本手法を用いて粒子間の電荷量比較が可能であることを述べた。

第4章では、第2章、第3章の電荷量測定技術を用いて、単一マイクロ粒子の接触帯電現象評価システムを構築した研究について述べた。3軸ピエゾステージを、第2章で構築した電荷量測定システムに導入することで、単一マイクロ粒子を基板と帯電させた後、シームレスに帯電量を計測するシステムを構築した。FIB加工により感度向上させたカンチレバーを用いることで、力計測の測定感度の向上を実現できることを述べた。評価システムの検証として、外部添加剤量を変えた、電子写真モデルトナーの接触帯電性を評価し、処方による接触帯電性の差異について考察した。

第5章、第6章では、第2章の一粒子電荷量計測技術を電子写真のメカニズム解析に応用した研究について述べた。

第5章では、電子写真プロセスで発生する少量異常トナーの帯電量を直接計測することで、その異常発生メカニズムを明らかにした研究事例を述べた。具体的には、電子写真技術において、非画像部（白地部）にトナーが付着する地汚れ現象について解析した研究について述べた。モデル試験機により、地汚れ現象を模擬したトナーを発生させて、MEMSピンセットにより、トナーの帯電量をin-situに計測することで、現像電圧条件とトナー帯電量、地汚れ発生の関係を明らかにしている。異常トナー粒子のみにフォーカスしたメカニズム解析というアプローチについて、効果を示せた研究と考えられる。

第6章では、電子写真の転写プロセスにおける放電現象が、粒子表面のミクロな電荷分布に影響を与えることを明らかにした研究について述べた。MEMSピンセットによるトナー1粒子の帯電量計測およびマニピュレーション技術に、更に、表面電位顕微鏡（KFM）によるトナー表面帯電分布計測を組み合わせることで、放電に直接暴露された面と反対側の面で帯電状態が異なることを示した。得られた結果から、放電強度が電荷分布の変化に与える影響について考察した。

以上のように、本研究では、新たな単一粒子の電荷量、付着力計測技術を確立し、粉体挙動のメカニズム解析に対する実効性を検証できた。従来、単一粒子の電荷量・付着力計測技術としては、コロイドプローブ法がほぼ唯一の手法であったが、本計測技術はコロイドプローブ法の最大の課題である生産性を大きく改善する。全ての研究を通して、数十粒子を対象にした研究を実現できており、例えば、第6章においては、一つの解析行為において、75粒子の電荷量を計測できている。コロイドプローブ法に対して、大幅な計測スループット向上が実現できていることが示されている。

また、コロイドプローブ法では、カンチレバーを一粒子毎に消費する必要があったが、

本計測技術では、汚染や破損が無ければ、同一のカンチレバーを使用し続けられる。カンチレバーは、高価なデバイスであり、一つの解析行為だけに数十個のカンチレバーを消費することは現実的でない。本研究は、計測コストという点においても、コロイドプローブ法に対して、大きな進展を示している。

更に、本計測技術は、コロイドプローブ法で困難であった in-situ 計測も実現可能としている。本研究では、電子写真技術のトナー粉体を用いて技術検証を実施したが、本計測技術は粉体技術一般に応用可能である。粉体工学やトライボロジーの基礎科学分野、電子写真以外の医療、食品、塗装等の産業に関わる粉体技術、更には、電子機器へのコンタミ物質の分析等、幅広い分野における活用が期待される。

以上の研究で実証された、コロイドプローブ法に対する本計測技術の優位性を、改めて、表 7-1 に示す。なお、表中の計測時間は、1-5 章における議論の結果を記載している。

Table 7-1 Advantages of proposed method over colloid probe method

	Proposed method	Colloid probe method	Remarks
Measurement time for one particle	5 minutes	180 minutes ^(*)	75 particles measured as shown in section 6
in-situ measurement	Possible	Almost impossible	Feasibility shown in section 5
Required number of cantilevers	1	Same number required as same as particles to be measured	Proven in section 2-6

^(*) According to the author's experience

なお、一連の研究の為に、構築した計測システムのプロトタイプは、筆者のアイデアを具現化する一つの構成例に過ぎない。システムを構成する個別のデバイスを入れ替えることで、多様、もしくは、高精度な計測が実現される可能性がある。例えば、アームの厚みや幅を調整した MEMS ピンセットを用いれば、把持可能な粒子径の範囲が広がられる。また、より高バネ定数の MEMS ピンセットを搭載できれば、より大径、もしくは、高粘着性の粒子の付着力の計測が可能になる。更に、カンチレバーの変位計測も、レーザー変位計の分解能に依存している。より高分解能、かつ、微小力計測ユニットに搭載可能なサイズのレーザー変位計が入手できれば、もしくは、コンパクトな光テコをカンチレバーの変位計測に組み込めれば、より高感度な力計測が可能になる。

一方で、本研究にて解決できず、今後の研究課題とすべき事項がある。個別の課題については、各章の最後に記載したが、特に、一連の研究に関連する課題を以下に述べる。

一点目の課題は、計測値の定量性の確保である。第 3 章において、本計測技術と、ブローオフ法との計測値を比較したが、定性的傾向は同じであったものの、絶対値としては、3~4 倍の差異があった。第 4 章においては、市販のカンチレバーを FIB で加工することで、計測感度の向上を図ったが、その感度向上の定量的な評価に至らなかった。また、第 6 章においては、KFM との結果の比較において、電荷極性の不一致がみられた。

上記の課題を解決するためには、FIB 加工カンチレバーも含めて、カンチレバーのバネ定数を校正した上で、測定値に対する計測原理の定量的検証が必要である。原子間力顕微鏡において、カンチレバーのバネ定数の校正は、それ自体が研究課題であり、メーカーの公称値も、必ずしも絶対値を保証しない。カンチレバーの厚みが、数百 nm と非常に薄い上に、かつ、三乗でカンチレバーのバネ定数に影響することが、主な理由である。様々の校正方法が提案されてきたものの、高性能のレーザー変位計や長時間の校正作業が必要な方法が主である。本研究においては、計測原理の確立が必要であり、また、粒子間の定性的比較においても十分に新たな知見が得られたことから、バネ定数の校正は実施しなかったが、今後、計測値のより精密な議論を進めるためには必要な検討と考えられる。

上記のようなバネ定数の校正を実施したうえで、本計測システムが測定値に与える影響を定量的に検証する必要がある。具体的には、MEMS ピンセットの把持による影響や、カンチレバーから遠方側の粒子表面の電荷について、計測感度が低下する影響を中心に定量的な検証を実施する必要がある。前者については、MEMS ピンセットで把持した粒子の KFM による表面観察では、帯電分布の変化は確認されないことを第 2 章で述べたが、MEMS ピンセットのアーム部と接触した領域の帯電状態が変化しないとは考えにくい。継続して、定量的な検証が必要である。

また、本論文では、電荷量測定値については、ブローオフ法による計測結果と比較したが、手法由来の計測値の傾向も存在し得る。E-SPART アナライザーや KFM 等の、ブローオフ法以外の従来手法との比較も取り入れて、本手法との計測値の定量性を検証する必要がある。

二点目の課題は、計測対象の拡張である。本研究では、粒子の鏡像力と付着力を、直接の計測対象とし、前者から電荷量を算出する手法も合わせて検討した。更に、接触試験機構を計測システムにアドオンすることで、一粒子の接触帯電性を評価可能なシステムを開発した。一方で、求められる単一粒子の計測対象は上記に限らない。例えば、電子写真用トナーであれば、印刷中のトナー粒子の表面摩耗や外添剤の埋没、剥がれのような現象が画像品質に大きく影響する。上記のような粒子の摩耗現象を、第 4 章記載の一粒子接触試験機構を用いて、評価できる可能性がある。例えば、接触試験前後の粒子付着力変化を評価すれば、粒子に加わる負荷に対する摩耗の進行を定量的に評価でき、粉体種による摩耗進行の差異を、より明確にできる可能性がある。その他にも、例えば、

粘弾性のような特性についても、現状の微小力計測ユニットを応用し、ピエゾステージの移動量とカンチレバー変位の差分を求めることで、評価が実現される可能性がある。

上記の 2 点の研究課題に加えて、顕微鏡画像の自動認識と合わせた、MEMS ピンセットの移動や位置合わせの自動化等により、システム全体の更なる高スループット化を図ることも必要である。これらの計測技術の高度化とともに、第 6 章のような、既存の分析装置と組み合わせた研究アプローチについても、知見の蓄積が必要と考えられる。

粉体は、今後も、レーザープリンター、医薬、食品をはじめ、様々な産業分野にて、継続して、用いられると考えられる。レーザープリンターは、高画質化と高信頼性が継続して求められ、医薬や食品産業においては、安全・安心に対する社会的要求が高まる中、製造技術としての信頼性は継続して求められると推測される。更に、近年では、3D プリンターの市場も拡大しつつあり、樹脂や金属粉体ベースの 3D プリンターは、業界において、中心的な技術になると予測される。上記の 3D プリンターにおいては、数ミクロンから数十ミクロンの粉体を搬送し、約 100 μm 厚みの粉体床 (powder bed) として、積層する必要がある。このような粉体床を均一、かつ、高速に形成することが、3D プリンターの部品製造技術としての品質に大きく影響することがわかっている。上記の産業的背景の下、粉体材料やその表面処理が付着力や電荷発生に与える影響等、粉体挙動に関わるメカニズムは、より深いレベルで理解されることが求められる。本研究を基に、単一粒子レベルでの粉体挙動の理解が進み、粉体・粒子科学から粉体工業製品まで幅広い関連分野の発展に繋がることが期待される。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご指導をいただきました、早稲田大学 理工学術院 鷺尾 方一 教授に深く感謝申し上げます。鷺尾先生は、筆者の学部、修士課程の指導教官であります。振り返ると、当時の筆者は、若さゆえに、生意気な学生であったように思いますが、卒業から 15 年以上経ち、博士論文執筆のご相談に伺った筆者を、鷺尾先生は、温かく迎えていただきました。再び、親身に、ご指導をいただきましたこと、深く感謝申し上げます。また、本論文を審査いただき、多角的な視点から、ご助言をいただきました、早稲田大学 理工学術院 大木 義路 教授、多辺 由佳 教授、斎藤 恭一 客員教授に深く感謝申し上げます。

本研究におけるキーデバイスであるナノピンセットを使用するにあたり、開発・製造元であるアオイ電子株式会社 杠 明日美 様、元アオイ電子株式会社 今野 隆 様からは多くのご助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

会社員としての業務の傍ら、本論文を執筆させていただくことについて、ご理解とご支援をいただきました、株式会社リコー 長山 智男 博士、門田 拓也 様、前田 一郎 博士、福嶋 徳太郎 様、川畑 憲一 様、佐々木 隆文 様に深く感謝申し上げます。

本研究の共同研究者である、元株式会社リコー 染野 秀介 様、今野 早紀 様、株式会社リコー 濱口 昌也 様に深く感謝申し上げます。染野様には、電荷量算出手法の研究について、今野様には KFM 観察について、濱口様には評価用試料作成について、多大なるご協力をいただきました。

研究の進め方に関して、様々なご助言をいただきました株式会社リコー 渡邊 孝宏 様に深く感謝申し上げます。本研究を開始するにあたり、当時の筆者の上司として、支援をいただきました河合 栄二 様に深く感謝申し上げます。

筆者を育てていただきました、父 正義、母 礼子に感謝いたします。筆者の明るく楽しい日常を支えてくれる、長男 智広、長女 真歩に感謝いたします。最後に、筆者の健康を気遣い、常にサポートし続けてくれる、妻 陽子に深く感謝いたします。

文献

第1章 緒言

- (1-1) D. S. Rimai, K. Brown, M. C. Zaretsky, K. Lofftus, M. Aslam, W. Y. Fowlkes, and D. S. Weiss, “The Role of Adhesion in Electrophotographic Digital Printing”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **24**, pp. 583-617, (2010).
- (1-2) P. Fridrun, “Particle-Particle Adhesion in Pharmaceutical Powder Handling”, Imperial College Press (1998), p. 95.
- (1-3) St. Palzer, “Agglomeration of pharmaceutical, detergent, chemical and food powders — Similarities and differences of materials and processes”, *Powder Technology*, **206**, pp. 2-17, (2011).
- (1-4) K. L. Mittal and R. Jaiswal, “Particle Adhesion and Removal”, John Wiley & Sons New York (2015), p. 158.
- (1-5) D. K. Donald, “Electrostatic Contribution to Powder-Particle Adhesion”, *Journal of Applied Physics*, **40**, pp. 3013-3019, (1969).
- (1-6) H. Mizes, M. Ott, E. Eklund, and D. Hays, “Small particle adhesion: Measurement and control”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **165**, pp. 11-23, (2000).
- (1-7) B. Gady, D. J. Quesnel, D. S. Rimai, S. Leone, and P. Alexandrovich, “Effects of Silica Additive Concentration of Toner Adhesion, Cohesion, Transfer, and Image Quality”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **43**, pp. 288-294, (1998).
- (1-8) L. B. Shein, “Electrophotography and Development Physics”, Springer New York (1988), p. 80.
- (1-9) M. K. Mazumder, R. E. Ware, T. Yokoyama, B. Rubin, and D. Kamp, “Measurement of Particle Size and Electrostatic Charge Distributions on Toners Using E-SPART Analyzer”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, **27**, pp. 611-619, (1991).
- (1-10) W. A. Ducker, T. J. Senden and R. M. Pashley, “Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope”, *Nature*, **353**, pp. 239-241, (1991).
- (1-11) H.-J. Butt, “Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope”, *Biophysical Journal*, **60**, pp. 1438-1444, (1991).
- (1-12) G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, “Atomic Force Microscope”, *Physical Review Letters*, **56**, pp. 930-934, (1986).
- (1-13) N. Islam, R. Tuli, G. A. George, and T. R. Dargaville, “Colloidal drug probe: Method development and validation for adhesion force measurement using Atomic Force Microscopy”, *Advanced Powder Technology*, **25**, pp. 1240-1248, (2014).

- (1-14) A. Fushida, “Dry Developer of Toner for Electrophotography”, *KONA Powder and Particle Journal*, **4**, pp. 104-111, (1986).
- (1-15) M. Scharfe, “ゼログラフィーの原理と最適化”, コロナ社 (1987), pp. 1-4.
- (1-16) 飯森 良文, “最近のカラー複写機”, 紙パ技協誌, **44**, pp. 735-746, (1990).
- (1-17) 宮本 泰夫, “オンデマンド印刷の動向”, 日本印刷学会誌, **46**, pp. 69-76, (2009).
- (1-18) 竹内 学, 小口 寿彦, “電子写真用現像剤の最新技術 - トナー開発の最前線-“, シーエムシー出版 (2005), pp. 2-4.
- (1-19) 大谷 伸二, “トナー表面における帯電制御技術”, 表面技術, **56**, pp. 442-446, (2005).
- (1-20) 清水 淳, “電子写真用トナーの特性制御と高機能化”, 粉体工学会誌, **38**, pp. 503-511, (2001).
- (1-21) S. Yang and Q. Xu, “A review on actuation and sensing techniques for MEMS-based microgrippers”, *Journal of Micro-Bio Robotics*, **13**, pp. 1-13, (2017).
- (1-22) P. Kim and C. M. Lieber, “Nanotube Nanotweezers”, *Science*, **286**, pp. 2148-2150, (1999).
- (1-23) S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji and T. Nosaka, “Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope”, *Applied Physics Letters*, **79**, pp.1691-1694, (2001).
- (1-24) 橋口 原, 吹野 岳生, 原 隆文, 三宅 淳也, 角嶋 邦之, 安宅 学, 藤田 博之, “マイクロマシーニング技術による熱膨張アクチュエーター体型ナノグリッパーの開発”, 電気学会論文誌 E(センサ・マイクロマシン部門誌), **123**, pp. 1-8, (2003).
- (1-25) J. J. Khazaai, H. Qu, M. Shillor, and L. Smith, “Design and fabrication of electrothermally activated micro gripper with large tip opening and holding force”, *Proceedings of IEEE Sensors Limerick*, IEEE (2011), pp 1445–1448.
- (1-26) S. K. Nah and Z. W. Zhong, “A microgripper using piezoelectric actuation for micro-object manipulation”, *Sensors and Actuators A: Physical*, **133**, pp. 218-224, (2007).
- (1-27) T. Umemoto, K. Ayano, M. Suzuki, M. Yasutake, T. Konno, and G. Hashiguchi, “Nanotweezers with Proximity Sensing and Gripping Force Control System”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, pp. 08JB21-1-08JB21-4, (2009).
- (1-28) C. Yamahata, D. Collard, T. Takekawa, M. Kumemura, G. Hashiguchi and H. Fujita, “Humidity Dependence of Charge Transport through DNA Revealed by Silicon-Based Nanotweezers Manipulation”, *Biophysical Journal*, **94**, pp. 63-70, (2008).
- (1-29) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”, *Physical Review Letters*, **49**, pp. 57- 61, (1982).
- (1-30) H.-J. Butt, B. Cappella and M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications”, *Surface Science Reports*, **59**, pp. 1–152, (2005).
- (1-31) L.O. Heim, J. Blum, M. Preuss, and H.-J. Butt, “Adhesion and Friction Forces between

- Spherical Micrometer-Sized Particles”, *Physical Review Letters*, **83**, pp. 3328-3331, (1999).
- (1-32) R. Jones, H. M. Pollock, J. A. S. Cleaver, and C. S. Hodges, “Adhesion Forces between Glass and Silicon Surfaces in Air Studied by AFM: Effects of Relative Humidity, Particle Size, Roughness, and Surface Treatment”, *Langmuir*, **18**, pp. 8045-8555, (2002).
- (1-33) M. L. Ott and H. A. Mizes, “Atomic force microscopy adhesion measurements of surface-modified toners for xerographic applications”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **87**, pp. 245-256, (1994).
- (1-34) S. Biggs, and G. Spinks, “Atomic force microscopy investigation of the adhesion between a single polymer sphere and a flat surface”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **12**, pp. 461-478, (1998).
- (1-35) H. Zhou, M. Gotzinger, and W. Peukert, “The influence of particle charge and roughness on particle–substrate adhesion”, *Powder Technology*, **135**, pp. 82-91, (2003).
- (1-36) T. Matsuyama, M. Ohtsuka, and H. Yamamoto, “Measurement of Force Curve due to Electrostatic Charge on a Single Particle using Atomic Force Microscope”, *KONA Powder and Particle Journal*, **26**, pp. 238-245, (2008).
- (1-37) M. J. Bunker, M. C. Davies, M. B. James, and C. J. Roberts, “Direct Observation of Single Particle Electrostatic Charging by Atomic Force Microscopy”, *Pharmaceutical Research*, **24**, pp. 1165-1169, (2007).
- (1-38) J. W. Kwek, I. U. Vakarelski, W. K. Ng, J. Y. Y. Heng, and R. B. H. Tan, “Novel parallel plate condenser for single particle electrostatic force measurements in atomic force microscope”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **385**, pp. 206-212, (2011).
- (1-39) M. Indrieri, A. Podestà, G. Bongiorno, D. Marchesi, and P. Milani, “Adhesive-free colloidal probes for nanoscale force measurements: production and characterization”, *Review of Scientific Instruments*, **82**, pp. 023708-1-023708-11, (2011).
- (1-40) M. R. Ahmad, M. Nakajima, M. Kojima, S. Kojima, M. Homma, and T. Fukuda, “Nanofork for single cells adhesion measurement via ESEM-nanomanipulator system”, *IEEE Trans Nanobioscience*, **11**, pp. 70-78, (2012).
- (1-41) P. Dörig, D. Ossola, A. M. Truong, M. Graf, F. Stauffer, J. Vörös, and T. Zambelli, “Exchangeable colloidal AFM probes for the quantification of irreversible and long-term interactions”, *Biophysical Journal*, **105**, pp. 463-472, (2013).

第2章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子フォースカーブ計測システム

- (2-1) T. Umemoto, K. Ayano, M. Suzuki, M. Yasutake, T. Konno, and G. Hashiguchi, “Nanotweezers with Proximity Sensing and Gripping Force Control System”, *Japanese*

- Journal of Applied Physics, **48**, pp. 08JB21-1-08JB21-4, (2009).
- (2-2) H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications”, Surface Science Reports, **59**, pp. 1-152, (2005).
 - (2-3) E. D. Langlois, G. A. Shaw, J. A. Kramar, J. R. Pratt, and D. C. Hurley, “Spring constant calibration of atomic force microscopy cantilevers with a piezosensor transfer standard”, Review of Scientific Instruments, **78**, pp. 093705-1-093705-10, (2007).
 - (2-4) M. K. Mazumder, R. E. Ware, T. Yokoyama, B. Rubin, and D. Kamp, “Measurement of Particle Size and Electrostatic Charge Distributions on Toners Using E-SPART Analyzer”, IEEE Transactions on Industry Applications, **27**, pp. 611-619, (1991).
 - (2-5) J.H. Anderson, “A comparison of experimental data and model predictions for tribocharging of two-component electrophotographic developers”, Journal of Imaging Science and Technology, **38**, pp. 378-382, (1994).
 - (2-6) L. B. Shein, “Electrophotography and Development Physics”, Springer New York (1988), p. 80.
 - (2-7) H. Iimura, H. Kurosu, and T. Yamaguchi, “Effects of an External Additive on Toner Adhesion”, Journal of Imaging Science and Technology, **44**, pp. 457-461, (2000).
 - (2-8) D. Yamaguchi, “Measurement system for adhesion force on single particles with microelectromechanical-based actuated tweezers”, Review of Scientific Instruments, **90**, pp. 0450030-1-45003-7, (2019).
 - (2-9) D. Yamaguchi, S. Shuusuke, and M. Hamaguchi, “Measurement Technique for Electrostatic Charge on Single Toner Particles with Microelectromechanical-based Actuated Tweezers”, Journal of Imaging Science and Technology, **61**, pp. 030501-1-030501-8, (2017).
 - (2-10) M. L. Ott and H. A. Mizes, “Atomic force microscopy adhesion measurements of surface-modified toners for xerographic applications”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **87**, pp. 245-256, (1994).
 - (2-11) H. Mizes, M. Ott, E. Eklund, and D. Hays, “Small particle adhesion: Measurement and control”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **165**, pp. 11-23, (2000).
 - (2-12) B. Gady, D. J. Quesnel, D. S. Rimai, S. Leone, and P. Alexandrovich, “Effects of Silica Additive Concentration of Toner Adhesion, Cohesion, Transfer, and Image Quality”, Journal of Imaging Science and Technology, **43**, pp. 288-294, (1998).
 - (2-13) 山口 大地, 今野 早紀, “表面電位顕微鏡 (KFM) と MEMS ピンセットを用いたトナー帯電偏在化の研究”, 日本画像学会誌, **56**, pp. 489-496, (2017).
 - (2-14) B. Bhushan, “Modern Tribology Handbook”, CRC Press (2000), p. 104.

- (2-15) D. Su and X. Li, “Investigation of Near-Surface Mechanical Properties of Materials Using Atomic Force Microscopy”, *Experimental Mechanics*, **54**, pp. 11-24, (2014).
- (2-16) C. Steffens, A. N. Brezolin, and J. Steffens, “Conducting Polymer-Based Cantilever Sensors for Detection Humidity”, *Scanning*, 4782685, (2018).

第3章 MEMS ピンセットを単一電荷量計測手法 - 電荷量算出のための解析モデル

- (3-1) 西谷 佳典, 村松 裕明, 丸山 博之, 田之上 健一郎, 松坂 修二, 増田 弘昭, “AFM による気相中粒子-壁面相互作用力の測定”, 粉体工学会研究発表会講演論文集, 粉体工学会 (2000), pp. 67-68.
- (3-2) Dan A. Hays, “Toner adhesion”, *The Journal of Adhesion*, **51**, pp. 41-48, (1995).
- (3-3) M. H. Lee and J. Ayala, “Adhesion of toner to photoconductor”, *Journal of Imaging Science and Technology*, **11**, pp. 279-284, (1985).
- (3-4) 乙村 哲史, “走査型プローブ顕微鏡による物性解析：表面電位顕微鏡によるトナー微細構造のイメージング技術”, 日本画像学会誌, **42**, pp.363-370, (2003).
- (3-5) 多田 達也, “標準キャリア種に応じた粉体の表面電位変化と SPM 表面観察”, 日本画像学会トナー技術研究会, 日本画像学会(2013).
- (3-6) D. Yamaguchi, S. Shuusuke, and M. Hamaguchi, “Measurement Technique for Electrostatic Charge on Single Toner Particles with Microelectromechanical-based Actuated Tweezers”, *Journal of Imaging Science and Technology*, **61**, pp. 030501-1-030501-8, (2017).
- (3-7) E. D. Langlois, G. A. Shaw, J. A. Kramar, J. R. Pratt, and D. C. Hurley, “Spring constant calibration of atomic force microscopy cantilevers with a piezosensor transfer standard”, *Review of Scientific Instruments*, **78**, pp. 093705-1-093705-10, (2007).

第4章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子接触試験法の開発と帯電性評価への応用

- (4-1) S. Matsusaka, H. Maruyama, T. Matsuyama, and M. Ghadiri, “Triboelectric charging of powders: A review”, *Chemical Engineering Science*, **65**, pp. 5781-5807, (2010).
- (4-2) 岸本 輝樹, 高橋 恭介, “トナー帯電量の混合比依存性”, 電子写真学会誌, **34**, pp. 190-199, (1995).
- (4-3) 村田 雄司, “高分子化合物の帯電機構”, 応用物理, **53**, pp. 761-767, (1984).
- (4-4) H. T. Baytekin, A. Z. Patashinski, M. Branicki, B. Baytekin, S. Soh, and B.A. Grzybowski, “The mosaic of surface charge in contact electrification”, *Science*, **333**, pp. 308–312, (2011).
- (4-5) B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar, and H. J. Mamin, “Contact Electrification Using Force Microscopy”, *Physical Review Letters*, **63**, pp. 2669–2672, (1989).
- (4-6) S. Morita and Y. Sugawara, “Microscopic contact charging and dissipation”, *Thin Solid*

- Films, **393**, pp. 310–318, (2001).
- (4-7) H. Sun, H. Chu, J. Wang, L. Ding, and Y. Lia, “Kelvin probe force microscopy study on nanotriboelectrification”, *Applied Physics Letters*, **96**, pp. 083112-1-083112-3, (2010).
 - (4-8) B. Gady, R. Reifenberger, and D. S. Rimai, “Contact electrification studies using atomic force microscope, techniques”, *Journal of Applied Physics*, **84**, pp. 319–322, (1998).
 - (4-9) J. K. Eve, N. Patel, S. Y. Luk, S. J. Ebbens, and C. J. Roberts, “A study of single drug particle adhesion interactions using atomic force microscopy”, *International Journal of Pharmaceutics*, **238**, pp. 17–27, (2002).
 - (4-10) M. J. Bunker, M. C. Davies, M. B. James, and C. J. Roberts, “Observation of Single Particle Electrostatic Charging by Atomic Force Microscopy”, *Pharmaceutical Research*, **24**, pp. 1165-1169, (2007).
 - (4-11) H. Watanabe, A. Samimi, Y. L. Ding, M. Ghadiri, T. Matsuyama, and K. G. Pitt, “Measurement of Charge Transfer due to Single Particle Impact” *Particle & Particle Systems Characterization*, **23**, pp. 133–137, (2006).
 - (4-12) H. Park and T. W. LeiBrun, “Contact Electrification of Individual Dielectric Microparticles Measured by Optical Tweezers in Air”, *Applied Materials & Interfaces*, **8**, pp. 34904–34913, (2016).
 - (4-13) K. C. Neuman and S. M. Block, “Optical trapping”, *Review of Scientific Instruments*, **75**, pp. 2787–2809, (2004).
 - (4-14) D. Yamaguchi, “An Evaluation System for the Contact Electrification of a Single Microparticle Using Microelectromechanical-Based Actuated Tweezers”, *Sensors*, **18**, 1835, (2018).
 - (4-15) T. Umemoto, K. Ayano, M. Suzuki, M. Yasutake, T. Konno, and G. Hashiguchi, “Nanotweezers with Proximity Sensing and Gripping Force Control System”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, pp. 08JB21-1-08JB21-4, (2009).
 - (4-16) J. H. Anderson, “A comparison of experimental data and model predictions for tribocharging of two-component electrophotographic developers”, *Journal of Imaging Science and Technology*, **38**, pp. 378-382, (1994).
 - (4-17) L. B. Shein, “Electrophotography and Development Physics”, Springer New York (1988), p. 80.
 - (4-18) T. Oguchi and M. Tamatani, “Contact Electrification in Inorganic Binary Compounds”, *Journal of The Electrochemical Society*, **133**, pp. 841-848, (1986).
 - (4-19) 内藤 直弘, “新たな高性能外添剤-その特徴と応用-“, *日本画像学会誌*, **54**, pp. 133-139, (2015).
 - (4-20) H.-J. Butt, B. Cappella and M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications”, *Surface Science Reports*, **59**, pp.

1-152, (2005).

- (4-21) E. D. Langlois, G. A. Shaw, J. A. Kramar, J. R. Pratt, and D. C. Hurley, “Spring constant calibration of atomic force microscopy cantilevers with a piezosensor transfer standard”, *Review of Scientific Instruments*, **78**, pp. 093705-1-093705-10, (2007).
- (4-22) J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, “Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers”, *Review of Scientific Instruments*, **70**, pp. 3967-3969, (1999).

第 5 章 MEMS ピンセットを用いた単一粒子電荷量計測システムの in-situ 計測への応用

- (5-1) M. K. Mazumder, R. E. Ware, T. Yokoyama, B. Rubin, and D. Kamp, “Measurement of Particle Size and Electrostatic Charge Distributions on Toners Using E-SPART Analyzer”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, **27**, pp. 611-619, (1991).
- (5-2) A. Fushida, “Dry Developer of Toner for Electrophotography”, *KONA Powder and Particle Journal*, **4**, pp. 104-111, (1986).
- (5-3) C. Yamaguchi and M. Takeuchi, “Influence of Toner Particle Shape and Size on Electrophotographic Image Quality”, *Journal of Imaging Science and Technology*, **40**, pp. 436-440, (1996).
- (5-4) N. Iwai, Y. Yamamoto, and M. Takeuchi, “Behavior of Wrong Sign Toner Particles in Electrophotographic Developing Process”, *Proceeding of NIP16 International Conference on Digital Printing Technologies*, Society for Imaging Science and Technology (2000), pp. 851-854.
- (5-5) J. Kawamura, R. Higuchi, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, J. Hidaka, and H. Mio, “Effect of Toner Charge on Developing Behavior in Two-Component Electrophotographic System by Discrete Element Method”, *Journal of Imaging Science and Technology*, **53**, pp. 10505-1-10505-8, (2009).
- (5-6) Dan A. Hays, “Toner adhesion”, *The Journal of Adhesion*, **51**, pp. 41-48, (1995).
- (5-7) L. B. Shein, “Electrophotography and Development Physics”, Springer New York (1988), p. 80.
- (5-8) 平林 純, 高橋 通, “現像プロセスにおけるトナー挙動計測”, *日本画像学会誌*, **39**, pp. 229-240, (2000).
- (5-9) 岸 由美子, 門永 雅史, 渡辺 好夫, “二成分現像トナー挙動シミュレーション, リコーテクニカルレポート”, **26**, pp. 26-33, (2000).

第 6 章 MEMS ピンセットによる単一粒子電荷量計測技術と表面電位顕微鏡 (KFM) による応用解析 - トナー粒子表面上の電荷偏在化の研究

- (6-1) 乙村 哲史, “走査型プローブ顕微鏡による物性解析：表面電位顕微鏡によるトナー微細構造のイメージング技術”, 日本画像学会誌, **42**, pp.363-370, (2003).
- (6-2) 多田 達也, “標準キャリア種に応じた粉体の表面電位変化と SPM 表面観察”, 日本画像学会トナー技術研究会, 日本画像学会(2013).
- (6-3) H. Okada, D. Shindo, J. J. Kim, Y. Murakami, and H. Kawase, “Triboelectricity evaluation of single toner particle by electron holography”, Journal of Applied Physics, **102**, pp. 054908-1-054908-5, (2007).
- (6-4) Dan A. Hays, “Toner adhesion”, The Journal of Adhesion, **51**, pp. 41-48, (1995).
- (6-5) H. Iimura, H. Kurosu, and T. Yamaguchi, “Effects of an external additive on toner adhesion”, Journal of Imaging Science and Technology, **44**, pp. 457–461, (2000).
- (6-6) T. Takahashi, S. Iwai, and M. Kadonaga, “A Study of Transfer Process by Observation of Discharge Light Emission”, Proceeding of NIP19 International conference on Digital Printing Technologies, Society for Imaging Science and Technology (2003), pp. 28-31.
- (6-7) M.D. Abramoff, P.J. Magelhaes, and S.J. Ram, “Image Processing with ImageJ”, Biophotonics International, **11**, pp. 36-42, (2004).
- (6-8) 今野 早紀, 山口 大地, “走査型プローブ顕微鏡用カンチレバーを用いたトナー粒子のミクロ帯電測定技術”, 日本画像学会誌, **56**, pp. 67-75, (2017).

研究業績

種 類 別	題名、発表・発行掲載誌名、発表・発行年月、連名者（申請者含む）
○論文 (筆頭)	<u>D. Yamaguchi</u> , “Measurement system for adhesion force on single particles with microelectromechanical-based actuated tweezers”, Review of Scientific Instruments, 90 , pp. 0450030-1-45003-7, (2019).
○論文 (筆頭)	<u>山口大地</u> , “MEMS ピンセットによる一粒子帯電量計測技術を用いた地汚れトナー解析”, 日本画像学会誌, 58 , pp. 33-40, (2019).
○論文 (筆頭)	<u>D. Yamaguchi</u> , “An Evaluation System for the Contact Electrification of a Single Microparticle Using Microelectromechanical-Based Actuated Tweezers”, Sensors, 18 , 1835, (2018).
○論文 (筆頭)	<u>山口大地</u> , 今野早紀, “表面電位顕微鏡 (KFM) と MEMS ピンセットを用いたトナー帯電偏在化の研究”, 日本画像学会誌, 56 , pp. 489-496, (2017).
○論文 (筆頭)	<u>D. Yamaguchi</u> , S. Shuusuke, and M. Hamaguchi, “Measurement Technique for Electrostatic Charge on Single Toner Particles with Microelectromechanical-based Actuated Tweezers”, Journal of Imaging Science and Technology, 61 , pp. 030501-1-030501-8, (2017).
論文 (筆頭)	<u>D. Yamaguchi</u> , T. Katoh, Y. Sato, S. Ikeda, M. Hirose, Y. Aoki, M. Iida, A. Oshima, Y. Tabata, and M. Washio, “Micromachining of crosslinked PTFE by direct photo - etching using synchrotron radiation”, Macromolecular Symposia, 181 , pp. 201-211, (2002).
論文 (共同)	Y. Sato, <u>D. Yamaguchi</u> , T. Katoh, S. Ikeda, Y. Aoki, A. Oshima, Y. Tabata, and M. Washio, “Surface modification of polytetrafluoroethylene by synchrotron radiation”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 208 , pp. 231-235, (2003).
論文 (共同)	T. Katoh, <u>D. Yamaguchi</u> , Y. Satoh, S. Ikeda, Y. Aoki, M. Washio, and Y. Tabata, “Microfabrication of crosslinked polytetrafluoroethylene using synchrotron radiation direct photo-etching”, Applied Surface Science, 186 , pp. 24-28, (2002).
講演発表 (筆頭)	<u>山口大地</u> , “MEMS ピンセットによる一粒子帯電量計測技術を用いた地汚れトナー解析”, Proceedings of Imaging Conference Japan 2018, 日本画像学会 (2018), pp.63-66.
講演発表 (筆頭)	<u>山口大地</u> , 今野早紀, “表面電位顕微鏡 (KFM) と MEMS ピンセットを用いたトナー帯電偏在化の研究”, Proceedings of Imaging Conference Japan 2017, 日本画像学会 (2017), pp. 195-198.
講演発表	<u>山口大地</u> , 染野秀介, “MEMS ピンセットによる一粒子帯電量計測手法の開

(筆頭)	発”, 粉体工学会研究発表会講演論文集, 粉体工学会 (2015), pp. 164-165.
講演発表 (筆頭)	山口大地, 水谷慎, 藤原健, 安本正人, 黒田隆之助, “X線によるインクジェット粉末積層造形過程の可視化”, 第46回可視化情報シンポジウム講演論文集, 可視化情報学会 (2018).
国際会議 (筆頭)	D. Yamaguchi, S. Shuusuke, and M. Hamaguchi, “Measurement Technique for Electrostatic Charge on Single Toner Particles with Microelectromechanical-based Actuated Tweezers”, Proceeding of NIP31 International. Conference on Digital Fabrication and Digital Printing, Society for Imaging Science and Technology (2015), pp. 81-84.
国際会議 (共同)	S. Mizutani, D. Yamaguchi, T. Fujiwara, M. Yasumoto, R. Kuroda, “Real-Time X-Ray Visualization of Penetration Dynamics of Ink into Powder Bed for Binder Jetting Process”, Proceeding of NIP & Digital Fabrication Conference, Printing for Fabrication 2018, Society for Imaging Science and Technology (2018), pp. 162-165.
解説 (共同)	今野早紀, 山口大地, “走査型プローブ顕微鏡用カンチレバーを用いたトナー粒子のマイクロ帯電測定技術”, 日本画像学会誌, 56 , pp. 67-75, (2017).
特許	<p>出願総件数(筆頭発明者) 57 件 登録件数(国内外) 国内 21 件, 国外 12 件</p> <p>第 6337609 号 流速測定装置、及び画像形成装置 第 6269153 号 電位検出装置、及び画像形成装置 第 6179205 号 電位検出装置及び画像形成装置 第 6041206 号 付着力測定装置及び付着力測定方法 第 5808075 号 現像装置及び画像形成装置 第 5749432 号 トナー収容容器及び画像形成装置 第 5740874 号 画像形成装置および媒体収容容器 第 5737612 号 現像装置及び画像形成装置 第 5569803 号 現像装置、及び画像形成装置 第 5532423 号 現像装置及び画像形成装置 第 5495096 号 粉体収容容器、粉体補給装置及び画像形成装置 第 5483178 号 現像装置及び画像形成装置 第 5471225 号 画像形成装置 第 5327626 号 粉体収容容器、粉体補給装置及び画像形成装置 第 5263656 号 付着力分布判断方法 第 4936808 号 現像装置、プロセスカートリッジ及び画像形成装置 第 4890099 号 現像装置、プロセスカートリッジ及び画像形成装置 第 4860970 号 電子写真用トナー、現像方法、現像装置、画像形成方法及び</p>

	<p>画像形成装置</p> <p>第 46212434 号 画像形成装置</p> <p>第 4602125 号 像担持体の膜厚減少量の予測方法、像担持体の膜厚の設定方法、プロセスカートリッジの製造方法及び画像形成装置の製造方法</p> <p>第 4589011 号 潤滑剤塗布装置及びこれを用いるプロセスカートリッジ、画像形成装置</p> <p>US10293595 Apparatus and method for fabricating three-dimensional object</p> <p>US9857216 Minute object characteristics measuring apparatus</p> <p>US8768224 Developing device, image forming apparatus, and developing method</p> <p>US8626037 Powder container having an opening on an end of the container body, the opening facing the longitudinal direction of the container</p> <p>US8385787 Image forming apparatus and medium container installed therein</p> <p>US8295742 Powder container, powder supplying device, and image forming apparatus</p> <p>US8244145 Image forming apparatus including image processing member determined by method of evaluating distribution of adhesion forces of toner thereto</p> <p>US7505728 Lubricant applying unit, process</p> <p>US7209699 Lubricant applying unit, process</p> <p>CN201010284407 Image forming apparatus and medium container</p> <p>CN200910212118 Powder container, powder supplying device, and image forming apparatus</p> <p>TWI497238 Image forming apparatus and medium container installed therein</p>
--	--